

# 修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻 博士前期課程		
氏 名	秋元 正哉	学籍番号	1333001
論 文 題 目	酸化チタンナノチューブ電極の欠陥特性と光電変換機能向上のメカニズム		

## 要 旨

【背景】 太陽電池の更なる普及のため、Si 太陽電池を上回る次世代太陽電池が模索されている。その中で、低コスト・高効率太陽電池として注目されているのが、増感太陽電池(SSC)である。SSCの構成要素の一つとして、TiO<sub>2</sub> 光電極が用いられる。TiO<sub>2</sub> 光電極は、光吸収材である増感剤の吸着基板であると共に、増感剤から注入される光励起電子の輸送媒体としての機能を担う。SSC では、直径数十 nm の TiO<sub>2</sub> 微粒子を凝集させたナノ粒子構造(NP)の光電極が広く用いられている。これに対して、近年、一次元構造を持ちスムーズな電子輸送特性を持つとされるナノチューブ構造(NT)の光電極が提案されている。これら構造の異なる TiO<sub>2</sub> 光電極に、増感剤として CdSe 量子ドットを吸着した量子ドット増感太陽電池(QDSSC)を作製し、光電変換特性の比較を行った。測定の結果、表 1 に示されるように、NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC において、短絡電流 J<sub>sc</sub> は NP-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC に比べて低いに関わらず、開放電圧 V<sub>oc</sub> が高いという結果が得られた。

表 1 : NP, NT-TiO<sub>2</sub> を含む CdSe-QDSSC の光電変換特性

光電極	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
NP	11	0.54	0.44	2.6
NT	8.7	0.70	0.48	3.0

【目的】 本研究では、TiO<sub>2</sub> 光電極の構造の違いによる V<sub>oc</sub> 特性への効果を検証し、NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC において、光電変換機能が向上した物理的メカニズムを考察する。

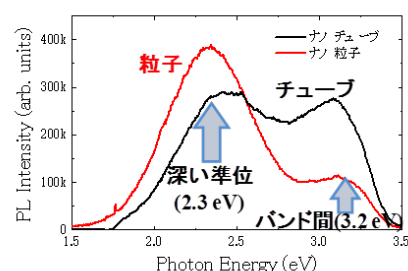


図1 : NP 及び NT-TiO<sub>2</sub> の PL スペクトル

【結果と考察】 V<sub>oc</sub> は、TiO<sub>2</sub> のフェルミレベル(E<sub>F</sub>)に依存する。E<sub>F</sub> は、TiO<sub>2</sub> の伝導帯の電子密度と関係するため、例えば、TiO<sub>2</sub> の深い欠陥準位に電子がトラップされ易い状況にあると、再結合確率の増加により失活速度が増え、V<sub>oc</sub> が低下すると考えられる。そこで、NT 及び NP-TiO<sub>2</sub> の欠陥特性を評価するため、フォトルミネッセンス(PL)測定を行った。測定は、液体窒素温度下で行った。図 1 に示されるように、深い準位からの発光に関して、NP-TiO<sub>2</sub> の PL 強度が NT-TiO<sub>2</sub> に比べて強く、この準位へのトラップ確率が高いことが示された。その結果、NP-TiO<sub>2</sub> での再結合確率が高く、NT-TiO<sub>2</sub> に比べて E<sub>F</sub> が低下していることが示唆される。これが、NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC において観測された高い V<sub>oc</sub> の一要因と考えられる。

# 平成 26 年度修士論文

## 酸化チタンナノチューブ電極の欠陥特性と 光電変換機能向上のメカニズム

電気通信大学大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻 光エレクトロニクスコース

学籍番号 1333001

氏 名 秋元 正哉

主任指導教員 沈 青 准教授

指 導 教 員 奥野 剛史 准教授

提 出 日 平成 27 年 2 月 26 日

# 目次

第一章 序論 .....	3
1-1 背景 .....	3
1-2 研究の目的 .....	8
第二章 原理 .....	10
2-1 半導体物性 .....	10
2-2 太陽電池の基礎 .....	23
第三章 試料作製 .....	29
3-1 ナノ構造酸化チタン電極の作製 .....	29
3-2 CdSe 量子ドット増感剤の吸着 .....	33
3-3 ZnS 薄膜による CdSe 量子ドットの表面修飾 .....	35
3-4 電解質溶液(ポリサルファイド溶液)及び対極(Cu <sub>2</sub> S)の作製 .....	36
3-5 太陽電池セルの組み立て .....	38
第四章 評価方法 .....	40
4-1 本研究に用いた評価方法の概要 .....	40
4-2 光音響分光法 (PAS) .....	42
4-3 PL 測定 .....	45
4-4 電流-電圧特性 (J-V 特性) .....	48
4-5 光電流変換量子効率 (IPCE: Incident Photon Conversion Efficiency) .....	51
4-6 過渡開放電圧測定 (OCVD: Open Circuit Voltage Decay) .....	52
第五章 酸化チタンナノチューブの作製と評価 .....	55
5-1 総論 .....	55
5-2 TiO <sub>2</sub> 成長溶液の温度条件の変化 .....	57
5-3 成長溶液に含まれる H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> の濃度条件の変化 .....	74
5-4 TiO <sub>2</sub> 成長溶液への浸漬時間の変化 .....	86

第六章 形態の異なる酸化チタン電極(ナノチューブ構造及びナノ粒子構造)の 比較 .....	97
6-1 総論 .....	97
6-2 各 $\text{TiO}_2$ 電極を含む QDSSC に関する特性評価 .....	100
6-3 各 $\text{TiO}_2$ 電極に関する特性評価 .....	104
第七章 研究総括 .....	115
第八章 謝辞 .....	117



# 第一章 序論

## 1-1 背景

### 1-1-1 エネルギー問題と自然エネルギー

19 世紀の産業革命以来、人類の生活は、石油、石炭及び天然ガスといった化石燃料に大きく依存してきた。その一方で、大量の化石燃料の消費に伴い生じる温室効果ガスに基づく地球温暖化や、化石燃料の枯渇等の諸問題から、環境負荷が少なく永続的に使用できるエネルギー源として自然エネルギー（再生可能エネルギー）に大きな注目が集まっている。この動向は、我が国においても同様であり、特に、東日本大震災に起因する福島第一原子力発電所の事故により、クリーンエネルギーという側面に加えて、発電時の安全性の観点から、自然エネルギーの更なる活用が望まれている[1]。

自然エネルギーを利用した発電方式の一例として、太陽光発電が挙げられる。太陽光発電は、無尽蔵に地球に供給される太陽光エネルギーを使用できるという利点の他、水力、風力、地熱等とは異なり発電設備の設置場所に係わる制約が少ないなどのメリットを有する。この太陽光発電を具現化するデバイスの代表が、太陽電池である。従来から、大学等の研究機関及び企業において、太陽電池に関して活発な研究開発が行われているが、近年の日本政府による補助金政策等を契機に開発競争が更に加速し、高品質・低価格の太陽電池が、一般住宅、工場等へ提供されている。しかしながら、発電コスト並びに送電インフラ等の設備面での課題から、現在、我が国における一次エネルギーに占める自然エネルギー（太陽光発電を含む）の割合は、全体の 4%に過ぎない[1]。

## 1-1-2 太陽電池概説

上記のように、太陽電池は、自然エネルギーの普及に係わるキーデバイスの一つと位置付けられている。本項では、太陽電池の種類及び研究開発動向について概説する。

太陽電池は、1954年に米国ベル研究所の **Chapin, Fuller, Pearson** によって発明された[2]。それ以来、世界各国での研究開発によって、エネルギー変換効率（以下、「変換効率」又は「光電変換効率」という。）が大幅に向上した。それと同時に、更なる変換効率向上とコスト削減を主な目的として多くの種類の太陽電池が発案され開発されている。

図 1.1 に示すように、太陽電池の種類は、大まかにバルク太陽電池と薄膜太陽電池に分類される[3]。バルク太陽電池は、**Si, GaAs** といったバルク半導体結晶に不純物をドーピングして作製される物質（**p** 型半導体又は **n** 型半導体）を接合するタイプの太陽電池である。特に、**Si** の高純度化に係る技術開発の進歩によって、単結晶 **Si** 太陽電池は、約 25% という高効率を達成している[4]。市場で最も流通している太陽電池は、この単結晶 **Si** 太陽電池である。また、多結晶 **Si** 太陽電池も、単結晶型には及ばないが、高い変換効率を得られるため、家庭用太陽電池パネルの発電部材として用いられている。すなわち、市場に流通している太陽電池のほとんどは、これら **Si** 型太陽電池である。そのシェアは約 90 % であるとの試算もある。

しかしながら、バルク太陽電池は、**Si** のように光吸収係数の低い材料を用いる、あるいは **GaAs** のように結晶化させるために高度な技術が必要であるなどの理由から、太陽電池の高重量化、製造プロセスの複雑化といったコスト・生産面での課題を有する。そこで、これらの課題を解決するために提案されたものが、薄膜太陽電池である。

薄膜太陽電池に属する太陽電池に共通する特徴として、太陽電池の発電部分（光吸収材）に光吸収係数の高い材料を選択し、全体を薄膜化させるという点を挙げることができる。これによって、太陽電池作製における生産コストを低下させることができる。特に、現在注目されている薄膜太陽電池は、太陽電池を構成する素材が安価で、且つ簡便な製造プロセスにより作製できる。従って、変換効率に関してバルク太陽電池に及ばないというデメリットをコスト面で補うことができ、バルク太陽電池と相まって太陽電池の普及に寄与するものと期待されている。

この薄膜太陽電池の中で、特に次世代太陽電池として期待されているものが、増感太陽電池である。その中でも、スイスローザンヌ工科大学の **Grätzel** 等によって提案されたものが、多孔質 **TiO<sub>2</sub>** に **Ru** 色素を担持させた構造の光電極を含む色素増感太陽電池（**DSSC: Dye-Sensitized Solar Cell**）である（このタイプの **DSSC** を **Grätzel-Cell** と呼ぶこともある。）。1991 年に **Grätzel** 等の報告で示された **DSSC** の変換効率は 7.9% であった[5]。これを引き金にこの太陽電池の高効率化が図られ、現在では最高約 12% の変換効率が報告されている[6]。更に、**DSSC** は、製造プロセスが非常に簡便であるという利点も併せ持つことから、**Si** 太陽電池に代わる次世代太陽電池の最有力として、現在では多くの研究機関において活発な研

究がなされている。

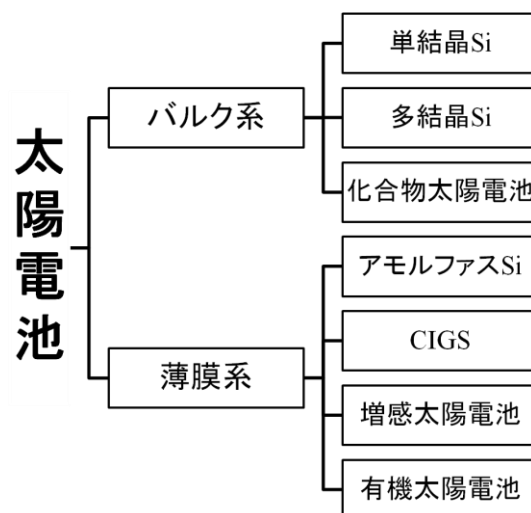


図 1.1 太陽電池の種類

しかしながら、DSSC の変換効率は、1993 年に 10% という値が報告されて以来[7]、20 年以上経過した現在に至るまで約 2% の上昇に留まっている。その一方で、変換効率において DSSC 及び Si 太陽電池を上回ると期待される増感太陽電池として、量子ドット太陽電池（QDSSC: Quantum Dot-Sensitized Solar Cell）が提案された[8]。QDSSC は、主な光吸収材として、色素の代わりに CdS, CdSe, PbS といった半導体量子ドットを用いる構成である。量子ドットを用いることで、バルク状態では起こり得ない、あるいは起こる確率が極めて少ないとされる物理現象（詳細の原理については後述する。）を効果的に利用することができ、いわゆる Shockley-Queisser 限界（SQ 限界）[9]と呼ばれるバルク pn 単接合太陽電池の変換効率の上限である 30% を超える変換効率が得られるとされている[9]。具体的には、QDSSC の理論計算上の変換効率（理論変換効率）は、44% とされている[8]。ただし、QDSSC の提案から約 10 年が経過したが、現状の最高変換効率は約 7%[10, 11]であり、変換効率において高い可能性を持ちながらも、Si 太陽電池はもとより DSSC に及んでいない。この主要因として、QDSSC での光電変換現象を始めとする物理現象の把握が不十分である点が挙げられる。今後、QDSSC において変換効率を上下させる要因を明確化させ、課題解決のため多方面からの科学的・技術的アプローチが急務であると考ええる。

なお、太陽電池の分類として、バルク太陽電池を第一世代、薄膜太陽電池を第二世代、更に量子ドット等を用いた超高効率太陽電池（QDSSC を含む）を第三世代と種別することもある。

### 1-1-3 $\text{TiO}_2$ 光電極

増感太陽電池の構造を図 1.2 に示す。増感太陽電池は、透明伝導性ガラス(Fluorine doped Tin Oxide : FTO)に塗布した金属酸化物電極に増感剤を吸着した作用極、対極、及び電解質溶液を含む。ここで、Grätzel に代表されるように、光電極中の金属酸化物として酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) が広く利用されている。また、金属酸化物に吸着される増感剤（光吸収材）として、DSSC の場合は色素、QDSSC の場合は量子ドットが用いられる。

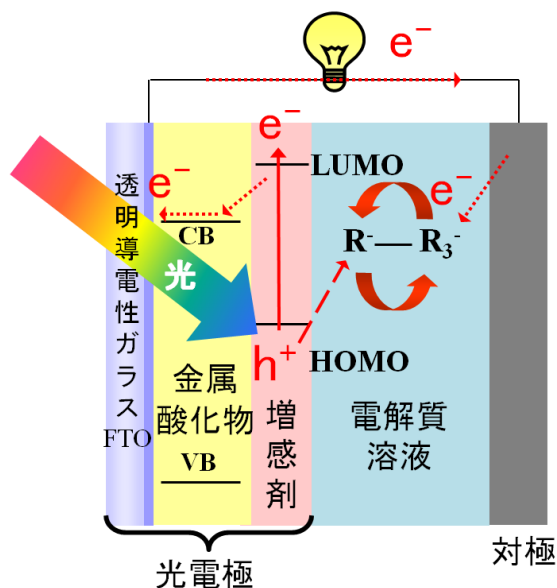


図 1.2 増感太陽電池の構造を示す概念図

増感太陽電池の場合、 $\text{TiO}_2$  光電極は、増感剤（色素や量子ドット）で生成された光励起電子を、基板の透明伝導性ガラスまで輸送するという重要な機能を担っている。Grätzel セルに代表されるように、DSSC、QDSSC の分野では、図 1.3(a)に示されるナノ粒子構造の  $\text{TiO}_2$  光電極が用いられる（以下、「ナノ粒子電極」又は「NP: Nanoparticle」と言う。）。ナノ粒子電極は、直径数十 nm の  $\text{TiO}_2$  微粒子を凝集させた構造である[5]。ナノ粒子電極の利点として、その表面が多孔質化され、多くの増感剤を吸着できる点を挙げることができる。そのため、非常に高い光電流を得ることができ、結果として高い変換効率を示している。しかしながら、ナノ粒子電極の欠点は、各  $\text{TiO}_2$  微粒子間の粒界を多く含み、この粒界が励起電子の散乱要素として働くと考えられ、電子輸送特性の面で課題を有するとされている[12]。この課題が、増感太陽電池の変換効率が伸び悩む原因の一つとも考えられる。

これに対して、変換効率向上を目的として、表面形態を変化させた様々な  $\text{TiO}_2$  光電極が提案されている[13, 14]。その一つとして、図 1.3(b)に示されるナノチューブ構造の  $\text{TiO}_2$  光電極が挙げられる（以下、「ナノチューブ電極」又は「NT: Nanotube」と言う。）[15-19]。ナノチューブ電極は、 $\text{TiO}_2$  を直径約十～百 nm、長さ数  $\mu\text{m}$  程度の一次元状の構造を持つ。ナ

ノチューブ電極の利点として、励起電子の移動方向が一次元に限定されることから、スムーズな電子輸送が可能であることが挙げられる[20]。そのため、増感剤からナノチューブ電極に注入された励起電子の多くを外部に抽出することができると考えられている。一方で、増感剤を吸着できる表面積は、上記のナノ粒子に比べて小さい。しかしながら、ナノチューブ電極は、電子輸送の点で大きなアドバンテージを有するため、増感太陽電池において変換効率向上のブレークスルーを図ることができると期待される光電極として注目されている。

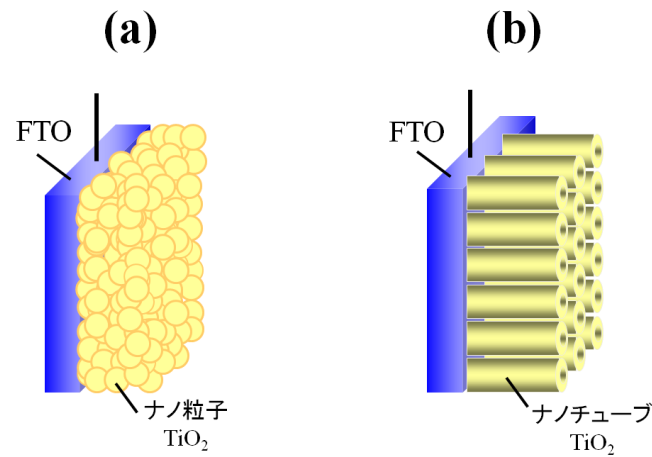


図 1.3  $\text{TiO}_2$  光電極を示す概念図

表 1.1 ナノ粒子及びナノチューブの特徴

	構造	利点	欠点	比表面積
ナノ粒子	直径 20 nm 程度の $\text{TiO}_2$ 微粒子が凝集	大きな表面積, 高い光電流	励起電子の散乱 要因となる粒界が多い	$109 \text{ m}^2/\text{g}$ (実測値)
ナノチューブ	直径数 10-100 nm、長さ数 $\mu\text{m}$ 程度の一次元構造	励起電子のスムーズな輸送	ナノ粒子に比べて表面積が小さい	$46 \text{ m}^2/\text{g}$ (実測値)

## 1-2 研究の目的

前節で述べたように、低コストかつ高効率化が可能な増感太陽電池は、太陽電池の更なる普及促進に寄与するものとして大きな期待を集める一方で、現在報告されている変換効率は、Si 太陽電池に比べて大幅に低い。本研究では、増感太陽電池の中でもより高効率化が図られるとされる QDSSC において、光電変換現象等の諸物性を解析し、変換効率を上下させる物理的要因の解明を念頭に置いている。特に、QDSSC の変換効率向上を妨げる要因の一つと考えられる  $\text{TiO}_2$  光電極中での電子輸送特性に着目し、当該特性に優れるとして期待されるナノチューブ電極を用い研究を行った。その中で主に以下の 2 つの観点を中心に研究を行った。

### (1) 高品質なナノチューブ電極の作製と物理現象の考察

本研究では、ナノチューブ電極の作製方法として、透明導電性ガラスを光電極基板とすることが可能で、光電極側から光を照射することができる液相吸着法(LPD: Liquid phase deposition)を用いた（この作製方法の詳細は後述する。）[21]。

$\text{TiO}_2$  には、表面欠陥や酸素欠陥等が含まれ、これがバンドギャップ ( $E_g$ ) 内の比較的深い準位を形成する[22]。これらの欠陥は、電子トラップや散乱の要因となり得、 $\text{TiO}_2$  内での電子輸送特性に悪影響を及ぼすと考えられる他、再結合確率を増やし、太陽電池の変換効率を下げる原因となるものと考えられる。従って、ナノチューブの作製にあたっては、太陽電池の特性に悪影響と考えられる要因を極力除外することが必要である。しかし、LPD 法のナノチューブ作製への応用は、他のナノチューブの作製方法（陽極酸化法やテンプレート法[15-19]）に比べて新しく、高品質なナノチューブを得るための作製方法が確立されているとは言い難い状況である。LPD 法は、光電極基板を  $\text{TiO}_2$  前駆体溶液に浸漬させ、ナノチューブを作製する方法であるが、本研究では、作製条件（例えば、溶液の温度、濃度、浸漬時間等）を変化させ、高品質なナノチューブ電極の作製方法を確立する。それに加え、作製条件を変えたことにより生じる物性の変化（例えば導入される欠陥によって再結合や電気輸送過程にどのような影響が及ぼされるか等）と、太陽電池の光電変換特性との関係を考察する。

### (2) ナノ粒子電極との比較による特性評価

増感太陽電池の分野では、高い光電流が得られるというメリットのためナノ粒子電極が広く用いられる。これに代わってナノチューブ電極を用いる場合、そのメリットを示すためには、まずナノ粒子電極を含む太陽電池に対して高い変換効率を示す必要がある。その第一歩として、ナノ粒子及びナノチューブ  $\text{TiO}_2$  を用いた場合における光物性の違い、及び太陽電池の光電極として、これらの  $\text{TiO}_2$  を用いた場合の太陽電池に係わる各種特性への影響を検証する。

【参考文献】

- [1] 2014エネルギー白書 (経済産業省・資源エネルギー庁)
- [2] 桑野 幸徳, 日本太陽エネルギー学会 編, 『太陽電池はどのように発明され、成長したのか—太陽電池開発の歴史』 オーム社(2011)
- [3] 菅原 和士 著, 『太陽電池の基礎と応用』 朝倉書店 (2012)
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22**, 1 (2014).
- [5] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [6] T. Kinoshita, J. T. Dy, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, *NATURE PHOTONICS*. **7**, 535 (2013).
- [7] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodico, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993).
- [8] A. J. Nosik, *Physica E* **14**, 115 (2002).
- [9] W. Shockley and H. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [10] Z. Pan, K. Zhao, J. Wang, H. Zhang, Y. Feng, and X. Zhong, *Acs Nano* **7**, 5215 (2013).
- [11] J. Wang, I. Mora-Seró, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Feng, G. Yang, X. Zhong, and J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15913 (2013).
- [12] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7759 (2003).
- [13] L. J. Diguna, M. Murakami, A. Sato, Y. Kumagai, T. Ishihara, N. Kobayashi, Q. Shen, and T. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 5563 (2006).
- [14] W. Yindeesuk, Q. Shen, S. Hayase, and T. Toyoda, *AIP Adv.* **3**, 102115 (2013).
- [15] J. Luo, L. Ma, T. He, C. F. Ng, S. Wang, H. Sun, and H. J. Fan, *J. Phys. Chem. C* **116**, 11956 (2012).
- [16] Q. Shen, A. Yamada, S. Tamura, and T. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 123107 (2010).
- [17] D. R. Baker, P. V. Kamat, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 805 (2009).
- [18] J. A. Seabold, K. Shanker, R. H. T. Wilke, M. Paulose, *Chem. Mater.* **20**, 5266 (2008).
- [19] S. Chen, M. Paulose, C. Ruan, G. K. Mor, O. K. Varghese, D. Kouzoudis, C. A. Grimes, *J. Photochem. Photobiol., A* **177**, 177 (2006).
- [20] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2904 (2011).
- [21] J. H. Lee, I. C. Leu, M. C. Hsu, Y. W. Chung, and M. H. Hon, *J. Phys. Chem B* **109**, 13056 (2005).
- [22] J. Nowotny, T. Bak, M. K. Nowotny and L. R. Sheppard, *J. Phys. Chem. B* **110**, 18492 (2006).

## 第二章 原理

### 2-1 半導体物性

#### 2-1-1 概説

固体状態では、これを構成する原子・イオン・分子（以下、これを総称して「原子等」又は単に「原子」と言うことがある。）が、それらの間に生じる相互作用によって結合し、規則的あるいは不規則的な集合体を形成している。固体の結晶は、原子等に働く相互作用の種類によって、共有結合結晶、イオン結晶、金属結晶のように分類される[1]。このように、原子の集合体としての固体は、孤立原子とは異なる性質を示す。

その一例として、固体中の電子のエネルギー状態を挙げることができる。量子力学によれば、孤立原子において、水素原子に見られるように、原子核に束縛される電子のエネルギーは離散的な値をとる。しかし、各原子同士が近づき、更に、無数の原子が集合して固体状態を形成するようになると、互いの相互作用の結果、それまで離散的であったエネルギー準位が、ある幅をもったエネルギーバンドとなる。エネルギーバンド内の状態には、電子が存在することができる。その一方で、各エネルギーバンド間には、電子が存在することができない。このエネルギー領域のことをバンドギャップ ( $E_g$ ) という。

ここで、量子力学によれば、電子は、フェルミ粒子であるため、同じ量子状態に一つのフェルミ粒子しか占めることができないとするパウリの排他原理に従う。そのため、固体中の電子は、最も低いエネルギー準位から順に占有されていくが、ある種類の物質では、絶対零度下において、所定のエネルギーバンドが電子によって完全に占有される。この状態にある物質が、半導体又は絶縁体である。その一方で、電子が完全にエネルギーバンドを占有せず、バンド内に電子に占有されていないエネルギー準位が残されている物質が、金属である。

図 2.1 に、半導体、絶縁体、金属を分類した概念図を示す。上記のように、半導体、絶縁体は、電子によって完全に閉められたエネルギーバンドと、このバンドよりエネルギー的に高く電子が配置されていない空のエネルギーバンドとを含む。電子が充満しているエネルギーバンドは「価電子帯 ( $E_v$ )」、電子が空のエネルギーバンドは「伝導帯 ( $E_c$ )」と呼ばれる。熱や光などのように外部からエネルギーが加わった場合、それまで価電子帯にいた電子が伝導帯に励起される。それに伴い価電子帯には電子の抜け殻とも形容される正孔が生じる。この励起された電子・正孔（以下、これらをまとめて「キャリア」と呼ぶことがある。）が、電気伝導に寄与する。半導体と絶縁体との違いを決める厳密な定義はないが、それぞれの  $E_g$  の大きさと深い関係がある。すなわち、半導体の場合、 $E_g$  が比較的小さく、絶対零度から温度を上昇させたときの熱エネルギーによって励起キャリアが生成される可能性が十分考えられる（半導体の代表である Si の  $E_g$  は 1.1 eV である。）。一方で、絶縁体の場合、バンドギャップが大きく熱エネルギーによっても励起キャリアが生じにくい（ダイ



ダイヤモンドの  $E_g$  は  $5.0 \text{ eV}$  )。そのため、例えば室温下における両物質の伝導率は大きく異なる。

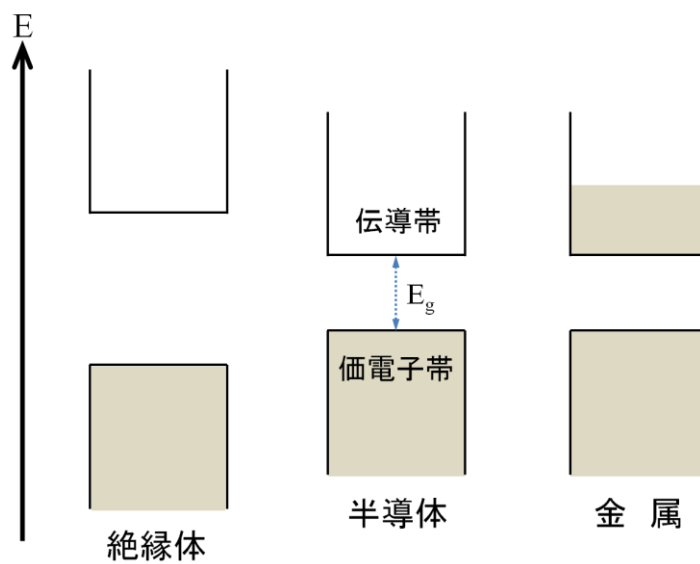


図 2.1 固体の分類とエネルギーバンド

### 2-1-2 半導体の種類

半導体は、電気伝導を担うキャリアのうち多数キャリアの種類によって、真性半導体、**n**型半導体、**p**型半導体に分類される。真性半導体の場合、例えば  $E_g$  よりも大きなエネルギーを持つ光子により、電子及び正孔が生成される。すなわち、電子と正孔とが、共に主なキャリア担体として機能する。これに対して、**n**型半導体の場合、不純物のドーピング等により、真性半導体に比べて電子が励起されやすい状態が形成される。すなわち、**n**型半導体では、多数キャリアが電子となる。**p**型半導体ではその逆で、不純物のドーピング等により正孔が励起されやすい状態が形成され、多数キャリアが正孔となる。このように、**n**型半導体又は **p**型半導体は、真性半導体に比べてキャリアが生成されやすい状態にあるため、半導体の種類によって、電気伝導特性が大きく異なる。

なお、キャリアとなる電子密度又は正孔密度は、下記に述べるフェルミエネルギーを用いて計算することができる。電子はフェルミ粒子であるため、電子がエネルギー  $E$  の状態を占有する統計的確率は、フェルミ・ディラック分布関数で与えられる。このとき、電子（フェルミ粒子）の存在確率が  $1/2$  となるエネルギーをフェルミエネルギー ( $E_F$ ) と呼ぶ。このフェルミエネルギーと、 $E_c$  又は  $E_v$  での状態密度から、キャリア密度は、下式 (2-1)、(2-2) のように現わされる。

$$n = N_c \cdot \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right], \quad (2-1)$$

$$p = N_v \cdot \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right], \quad (2-2)$$

ここで、 $n$  は電子密度、 $p$  は正孔密度、 $N_c$  は  $E_c$  における実効状態密度、 $N_v$  は  $E_v$  における実効状態密度である。

### 2-1-3 格子欠陥

半導体を含む固体結晶において、熱力学的自由エネルギーの観点から、不可避免的に格子欠陥が導入される。固体結晶の物理的性質は、この格子欠陥によって大きく影響される。格子欠陥は、次のように分類することができる[2]。

- (1) 空孔、格子間原子、置換型不純物原子、格子間型不純物原子などの点欠陥
- (2) 刃状転位、らせん転位、混合転位などの線欠陥
- (3) 積層欠陥、双晶面、結晶粒界などの面欠陥

この点欠陥のうち、結晶内の原子が、その正規位置から移動して、別の場所にある原子の隙間に入り込んで生成されたものをフレンケル欠陥、原子が移動して空格子点のみが生成されるものをショットキー欠陥という[3]。これらの欠陥は、温度の上昇とともに盛んになり、格子欠陥密度も大きくなる。欠陥密度の温度変化は、熱統計的計算によってボルツマン因子により与えられる（下式 (2-3) :フレンケル欠陥、(2-4) :ショットキー欠陥）。すなわち、生成される欠陥の密度は、温度によって指数関数的に変化する。

$$n_d = \sqrt{NN'} \cdot \exp\left(\frac{-W_F}{2kT}\right), \quad (2-3)$$

$$n_d = N \cdot \exp\left(\frac{-W_s}{2kT}\right), \quad (2-4)$$

ここで、 $n_d$  は生成される欠陥密度、 $N$  は空格子点、 $N'$  は格子間原子、 $W_F$  はフレンケル欠陥を生成するのに必要なエネルギー、 $W_s$  はショットキー欠陥を生成するのに必要なエネルギー（以下、まとめて「生成エネルギー」ということがある。）である。

なお、上記  $n$  型、 $p$  型半導体で述べたドーピング不純物も点欠陥の一つと考えることができる。また、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZnO}$  のような金属酸化物において、結晶の内部エネルギーの変化等によって格子を形成していた酸素原子が抜ける酸素空孔が生成されることが知られている[4, 5]。酸素空孔が生成されることにより、酸素原子と結合していた周囲の金属原子における静電的条件が変化し、電子が励起されやすい状態となる。そのため、金属酸化物において、 $n$  型半導体として機能するものが多い[6]。

## 2-1-4 半導体の光物性

### 2-1-4-1 光吸収特性

半導体の光物性として、まず光吸収について概説する。半導体における主な光吸収の模式図を図 2.2 に示す。半導体は、 $E_g$  を隔てて  $E_c$  と  $E_v$  が配置するというバンド構造を有するため、 $E_g$  より大きなエネルギーを持つ光子によって、 $E_v$  の電子が  $E_c$  に励起されるバンド間吸収が主な光吸収となる（図 2.2(a)）。その他の光吸収要因としては、不純物吸収（図 2.2(b)）や励起子吸収（図 2.2(c)）などがある。

なお、不純物吸収は、半導体中の不純物や欠陥に束縛（トラップ）された電子（正孔）の光吸収である。また、励起子吸収は、クーロン引力により電子・正孔が束縛対を形成した励起子状態への遷移において起こる。これらの状態は、自由電子（正孔）状態に比べて安定であるため、 $E_g$  内に各々に基づくエネルギー準位が形成される。

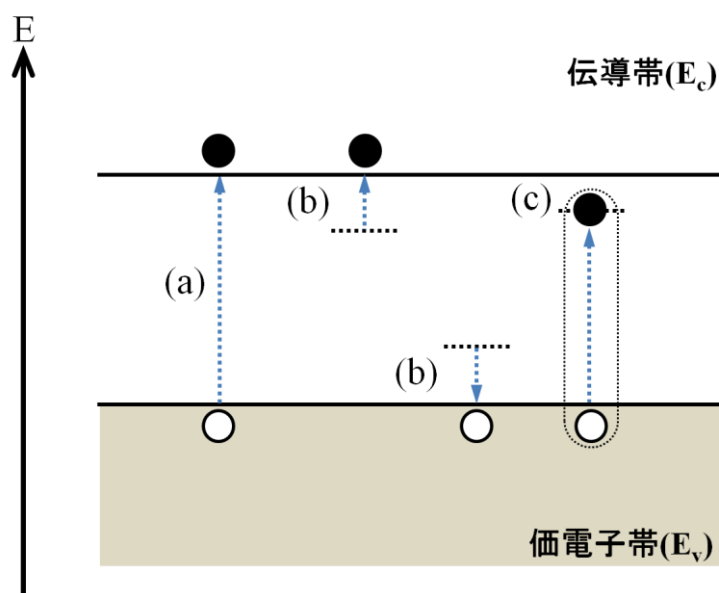


図 2.2 半導体における主な光吸収

### 2-1-4-2 直接遷移と間接遷移

図 2.1 に半導体のバンド構造を模式的に示したが、実際のバンド構造は、このような単純なものではなく、下図 2.3 に示すような非常に複雑なものとなっている。

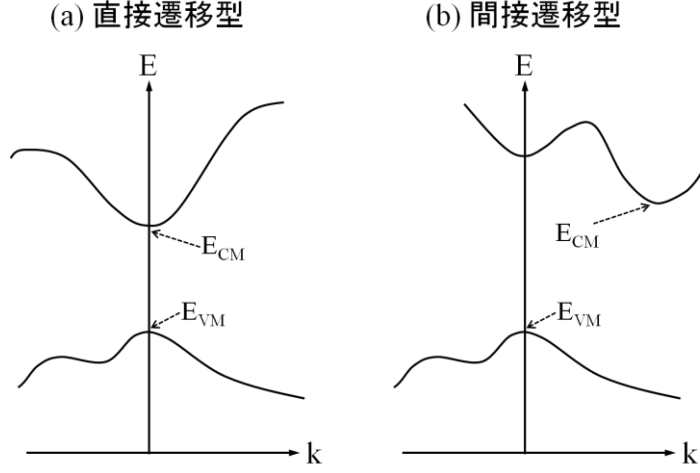


図 2.3 直接遷移型と間接遷移型半導体のバンド構造

ここで、 $E_V$  から  $E_C$  に電子が遷移するためには、遷移前と遷移後において、エネルギー保存則と運動量保存則が成り立つ必要がある。 $E_g$  ( $E_C$  の底 ( $E_{CM}$ : Energy of conduction minimum) と  $E_V$  の頂上 ( $E_{VM}$ : Energy of valence band maximum) のエネルギー差) のエネルギーを持つ光子 (フォトン) が入射された場合、図 2.3 (a) に示されるような  $E_{VM}$  と  $E_{CM}$  とが同じ波数上にある半導体では、エネルギー保存則のみが満たされればよいことから、フォトンの吸収により電子が励起され得る。このようなバンド構造を持つ半導体を直接遷移型半導体という。これに対して、図 2.3 (b) に示されるような  $E_{VM}$  と  $E_{CM}$  とが異なる波数上にある半導体の場合、 $E_{VM}$  から  $E_{CM}$  へ電子が遷移するためには、エネルギー保存則と運動量保存則が双方とも満たされなければならない。そのため、 $E_g$  のエネルギーを持つフォトンが入射された場合、フォトンの吸収と共に波数の変化を伴うフォノンの吸収又は放出が起こらなければならない。このようなバンド構造を持つ半導体を間接遷移型半導体という。

なお、量子論に基づく遷移確率において、直接遷移型の場合は、フォトンの吸収・放出を、間接遷移型の場合は、フォトン及びフォノンの吸収・放出を摂動として導入する。これにより、光吸収特性が下式 (2-5)、(2-6) のように示されることが知られている[7]。

$$\alpha_d = C_d (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (2-5)$$

$$\alpha_i = C_i \{ \hbar\omega - (E_g - \hbar\omega_p) \}^2, \quad (2-6)$$

ここで、 $\alpha_d$ 、 $\alpha_i$  は、それぞれ直接遷移、間接遷移型半導体の光吸収係数、 $C_d$ 、 $C_i$  は比例係数、 $\omega$  はフォトンの各周波数、 $\omega_p$  はフォノンの各周波数である。

#### 2-1-4-3 光吸収におけるアーバック則

想定する半導体が、不純物や欠陥を含まない完全結晶である場合、その光吸収特性は、 $E_g$  を境として、光子エネルギーの増加に伴いステップ上昇を示すはずである。しかしながら、実際の半導体では、光子エネルギーが  $E_g$  より低エネルギー側においても、図 2.4 に示すような対数的に減衰する弱い光吸収が観測される。この領域における光吸収特性は、下式 (2-7) で現わされるアーバック則に従うことが経験的に知られている[8, 9]。

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \left[ \frac{-\sigma (E_g - \hbar w)}{kT} \right], \quad (2-7)$$

ここで、 $\alpha$  は光吸収係数、 $\alpha_0$ 、 $\sigma$  はアーバックパラメータ、 $w$  は入射光の角周波数である。特に、 $\sigma$  はスティープネスファクターと呼ばれ、不純物や欠陥等に関する結晶性の高さや、励起子-フォノン相互作用の強さなどの指標として用いられることがある[10-12]。また、太陽電池の分野において、 $\sigma$  が高い物質を光吸収材に用いると、電池の開放電圧が高まるとする報告もなされている[13]。

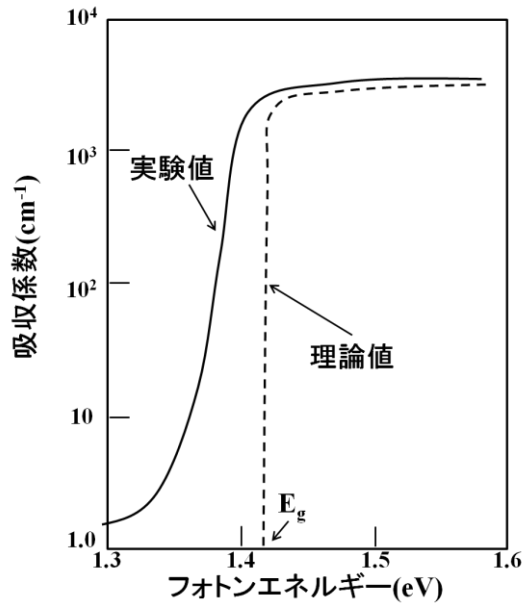


図 2.4 GaAs の室温における吸収係数

#### 2-1-4-4 発光特性

半導体に可視光、紫外線、X 線などの外場を作用させると、バンド間吸収により電子・正孔対が生成される、あるいは既に生じている自由キャリアがより高いエネルギー状態に励起されるなどの状態となる。すなわち、キャリアが熱平衡状態よりも過剰に生成される非

平衡状態となる。そのため、所定の寿命時間が経過すると、励起されたキャリアが再結合により消滅する。この消滅過程において、余剰のエネルギーが光として放出される過程を輻射遷移過程という（発光性の再結合を「輻射再結合」という。）。これに対して、余剰のエネルギーがフォノンを励起し熱に変換される過程を無輻射遷移過程という[7]。

輻射遷移過程と無輻射遷移過程は混在しており、互いに競合関係にある。遷移（緩和）の全確率  $1/\tau$  と、輻射遷移確率  $1/\tau_r$  及び無輻射遷移確率  $1/\tau_{nr}$  とは次式 (2-8) で示される関係にあり、輻射遷移確率を増やすためには、無輻射遷移確率を減らす必要がある。なお、無輻射緩和過程に影響を与える要素としては、電子-フォノンとの相互作用の強さや、熱変換に寄与し得る欠陥密度の大小などが考えられるが、この分野に関する研究は、未だ途上段階にあり今後の進展が望まれる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2-8)$$

ここで上式の  $\tau$  はトータルの遷移寿命、 $\tau_r$  は輻射遷移寿命、 $\tau_{nr}$  は無輻射遷移寿命である。

輻射遷移過程による発光は、ルミネッセンスとも呼ばれる。半導体におけるルミネッセンスとして、外部電流によって電子・正孔を注入してキャリアを励起させ、その後の輻射遷移を利用するエレクトロルミネッセンス、電子線によりキャリアを励起させるカソードルミネッセンス、光によりキャリアを励起させるフォトルミネッセンスなどが挙げられる。この中で、比較的簡便に測定を行うことが可能なフォトルミネッセンスに関する研究が多く行われている[14]（詳細は後述する。）。フォトルミネッセンス測定によれば、バンド間発光のみならず、欠陥にトラップされた電子（正孔）が基底状態に緩和する際の発光や励起子状態にある電子・正孔対の再結合による発光を捉えることができる。従って、フォトルミネッセンス測定は、半導体における電子状態の解析などに重用されている。

輻射遷移過程による再結合は、電子と正孔の二体問題としてモデル化することができ、再結合により生じた発光強度  $I_{ph}$  と、電子密度  $n$ 、正孔密度  $p$  とは次式 (2-9) で示される[15]。

$$I_{ph} = Bnp, \quad (2-9)$$

ここで、上式の  $B$  は輻射再結合定数である。

## 2-1-5 TiO<sub>2</sub>（酸化チタン）の物性

### 2-1-5-1 結晶構造と諸物性

TiO<sub>2</sub>は、自然界に多く存在すると共に、化学的安定性や強い光散乱特性などの特徴から、白色顔料や日焼け止めなど工業的に様々な用途が開発されている。また、近年は、本多-藤嶋効果に代表される光触媒材料としても大きな注目を集めている[16]。

TiO<sub>2</sub>は、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの3種類の結晶構造を持つことが知られている。各結晶構造の単位格子を図2.5に、諸物性を表2.1にそれぞれ示す。

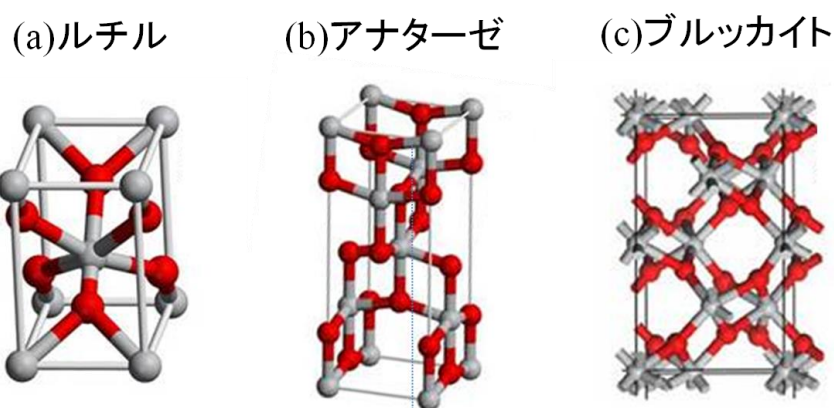


図 2.5 TiO<sub>2</sub> の各結晶構造

表 2.1 結晶構造の異なる TiO<sub>2</sub> の諸物性

結晶構造	ルチル	アナターゼ	ブルッカイト
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
密度 [ g/cm <sup>2</sup> ]	4.27	3.90	4.13
屈折率	2.72	2.52	2.63
モース硬度	7.0-7.5	5.5-6.0	5.5-6.0
誘電率	114	48	78
E <sub>g</sub> [ eV ]	3.0	3.2	3.2
遷移型	直接禁制	間接許容	

### 2-1-5-2 TiO<sub>2</sub> の電子状態

以下、TiO<sub>2</sub>の結晶構造の中で、ルチル型とアナターゼ型を中心に述べる。

ルチル型、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>は、ともに古くから多くの研究報告がなされているが、金属酸化物の中で電子（又は励起子）-フォノン相互作用の強い物質として知られている[6]。そのため、ルチル及びアナターゼの伝導電子は、ポーラロンとして取り扱われる[6, 17]。



ここで、ポーラロンとは、伝導電子と、この電子の周辺の格子が歪むことで生じる歪み場との結合により形成される準粒子である[6, 17]。この状態にある電子は、重い格子（イオン殻）をまとうような状態にあるため、ポーラロン状態での有効質量は、バンド伝導における有効質量より大きくなる。そのため、伝導電子の移動度が相対的に小さくなる傾向にある。また、ポーラロンは、格子歪みの大きさと結晶の単位胞の大きさとの相対的な関係によって、ラージポーラロンとスモールポーラロンに分類される。ラージポーラロンでは、格子歪みが結晶単位胞より大きく、バンド伝導に近い性質を示す。それに対して、スモールポーラロンは、格子歪みが単位胞より小さく、伝導電子が格子歪み近傍の領域に局在化している。特に、スモールポーラロンの場合、格子歪みに局在する伝導電子が、隣のサイトに移動するために、電子-フォノンの相互作用の強さ等によって決まるポテンシャル障壁を超えなければならない。熱エネルギーによって、このポテンシャル障壁を飛び越えて、電子が移動する伝導をホッピング伝導というが、スモールポーラロンの典型的な電気伝導は、ホッピング伝導によって起こる（図 2.6 参照）。なお、ホッピング伝導における移動度  $\mu$  は、次式 (2-10) で示される。

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2-10)$$

ここで上式の  $\mu_0$  は比例定数、 $E_a$  は活性化エネルギーである。

過去の研究報告によれば、電子（励起子）-フォノン相互作用において、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  が、ルチル型より強い[15, 18]という結果が示されている。すなわち、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  は、スモールポーラロンであることが示唆される。また、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  において、光などによって生じる励起子は、格子の歪みに束縛される自己束縛励起子状態となる（STE: self trapping exciton）[19]。STE によるエネルギー準位は、 $E_g$  内の比較的浅い準位に形成される[19]。この他に、 $E_g$  内には、酸素空孔や格子間 Ti 原子などの格子欠陥や表面欠陥によるエネルギー準位が形成されることが知られているが、これがエネルギー的に浅い準位を形成するか深い準位を形成するかについては、欠陥の生成過程やトラップされた電子の束縛状態の違いなどによって異なると考えられる[4]。仮に、電子（正孔）が深い準位にトラップされた場合、通常熱エネルギーによっては脱トラップされないため、寿命時間の経過後、再結合によって消滅すると考えられる。そのため、深い準位の電子（正孔）トラップ確率が、キャリア密度の変化に大きな影響を与え得ると考えられる。

なお、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  の電気伝導は、ホッピング伝導と考えられている[6]。また、NP- $\text{TiO}_2$  においては、伝導電子が、浅い準位へのトラップと脱トラップを繰り返し伝導するランダムウォークモデルの適用も行われている[20, 21]。

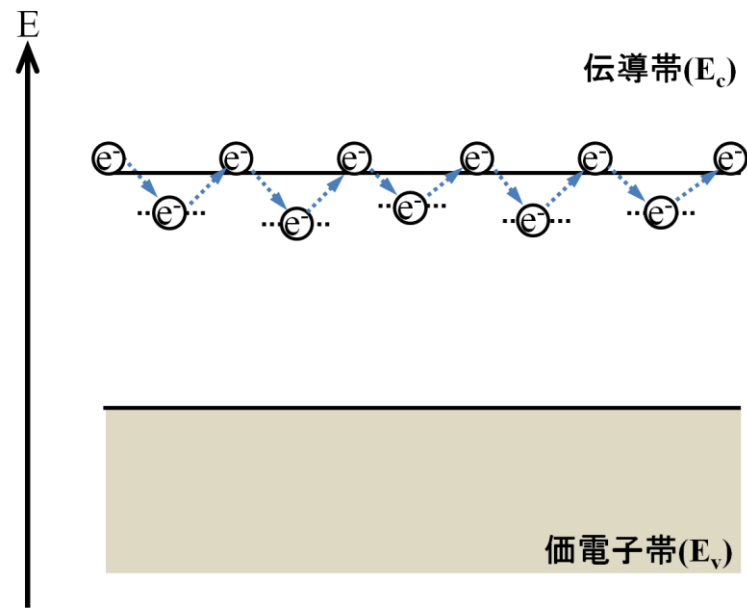


図 2.6 アナターゼ  $\text{TiO}_2$  における電気伝導モデルの一例

### 2-1-6 半導体量子ドット

半導体量子ドット(QD: Quantum dot)は、 $10^2$ 個から $10^6$ 個の原子からなる、ナノメートルサイズの半導体結晶である。QDは、クラスターとバルクの間中間的なサイズを有する系であるが、QDであるかどうかを判断する際、その物質の励起子ボーア半径が一つの目安となる。結晶のサイズが、ボーア半径以下となると量子閉じ込め効果によって、バルク半導体とは異なる特異な性質が顕著に現れるためである。なお、物質によりボーア半径は異なるため、量子閉じ込め効果が発現するサイズは、QD結晶を構成する物質に依存する。

QDにおける特異な性質として、例えば以下のものを挙げることができる。

- (1) QDのサイズによって光吸収スペクトル領域が変化する。
- (2) 高い光吸収係数[22]
- (3) 多重励起子生成確率の増大[23]

QDにおいて、このような特異な性質を示す原因を下記に示す。

QD内で生成される励起子は、極微小な3次元領域に存在する状態となる。この状態にある励起子は、3次元の球形無限ポテンシャル中に閉じ込められた粒子として近似することができる。1次元井戸型ポテンシャルを例に、その様子を説明する。

幅 $d$ の無限井戸型ポテンシャル中の粒子のシュレディンガー方程式を解くと、図2.7に示されるエネルギー $E$ と波数 $k$ において、離散的な分散関係が得られる。ここで、図2.7に示す第一励起エネルギー $E_1$ は次式(2-11)で現わされる。

$$E_1(d) = E_g + \frac{h}{2d^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (2-11)$$

$E_g$ はバルク時のバンドギャップ、 $m_e^*$ と $m_h^*$ はそれぞれ電子と正孔の有効質量を示す。なお、(2-11)において有効質量近似を用いた[24]。

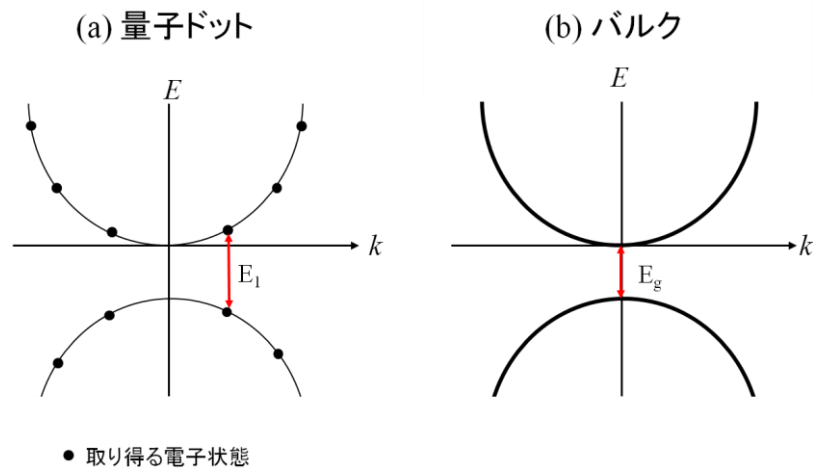


図 2.7 QD 及びバルクでの E-k 分散

$d$  を QD の粒径とすると、(2-11) 式に示されるように、 $E_1$  は粒径に依存して変化する。そのため、構成物質が同一であっても、QD のサイズによって光吸収端のエネルギーが異なる。すなわち、QD のサイズによって光吸収スペクトル領域が変化する。

また、状態密度は、理論上、物質の次元によって変化する。QD のような 0 次元状の物質では、各エネルギー準位における状態密度は、デルタ関数によって現わされる。すなわち、バルクにおける状態密度と比べて極めて大きな状態密度となる。それに加え、量子閉じ込め効果によって、電子・正孔の波動関数の重なりが大きくなる[25]。これにより、高い光吸収係数を持つため、バルク半導体や色素材料に比べ、有用な光吸収材料として期待される。

さらに、QD においては、電子状態のみならず、結晶の格子振動モードも離散化する。電子の運動量が格子振動（フォノン）に変換される場合、変換前後で運動量保存則が成立する必要がある。しかし、電子の運動量（波数）及び格子振動モードが共に離散化されているため、格子振動モードに対応する運動量を持った電子が、バルク状態の場合と比べて相対的に減少する。従って、電子-フォノンとの相互作用確率(フォノン放出による緩和確率)が減少すると考えられる。その一方で、励起電子と、原子系に束縛されている電子との相互作用確率が相対的に増加し、励起電子の余剰エネルギーによって、束縛電子が励起される確率が高まる。それにより、新しく別の励起子が生成される。すなわち、一つの光子から複数の励起子が生成されることとなる。この現象を多重励起子生成(MEG:Multiple Exciton Generation)という。QD を太陽電池に用いることによって多重励起子生成を利用することができれば、バルク半導体を用いた太陽電池に対して大きな光電流が得られるものと予想される。その結果、太陽電池の高効率化を図ることができると考えられる（量子ドット太陽電池についての詳細は後述する。）。

## 2-2 太陽電池の基礎

### 2-2-1 pn 接合太陽電池

#### 2-2-1-1 pn 接合半導体

Si 太陽電池に代表される固体太陽電池の基本構造は、**p 型半導体**と **n 型半導体**とを結晶学的に接触させた **pn 接合**である。

正孔濃度の高い **p 型半導体**と電子濃度の高い **n 型半導体**とを接合した場合、接触当初、接合界面では、電子・正孔の濃度差が生じた状態となっている。この濃度勾配により、**n 型半導体**の接合界面領域にある電子が **p 型半導体**に拡散する。その一方で、**p 型半導体**の接合界面領域にある正孔が **n 型半導体**に拡散する。これに対して、キャリア拡散が生じた後の接合界面では、ドナーやアクセプターとして働いた原子がイオン化した状態で残される。具体的には、**n 型半導体**側の接合界面はドナー原子によって正に帯電する一方、**p 型半導体**側の接合界面はアクセプター原子によって負に帯電する。この正負のイオンによって接合界面には内部電場が生じる（図 2.8 参照）。そのため、形成された電場によって、キャリア拡散が次第に抑制されるようになる。最終的には、拡散によるキャリア輸送と電場による輸送とが釣り合う状態となり、熱平衡状態となる。従って、接合界面におけるキャリアの存在しない領域の幅は、この熱平衡条件によって決まることとなる。なお、キャリアが空乏化した接合領域のことを空乏層という。

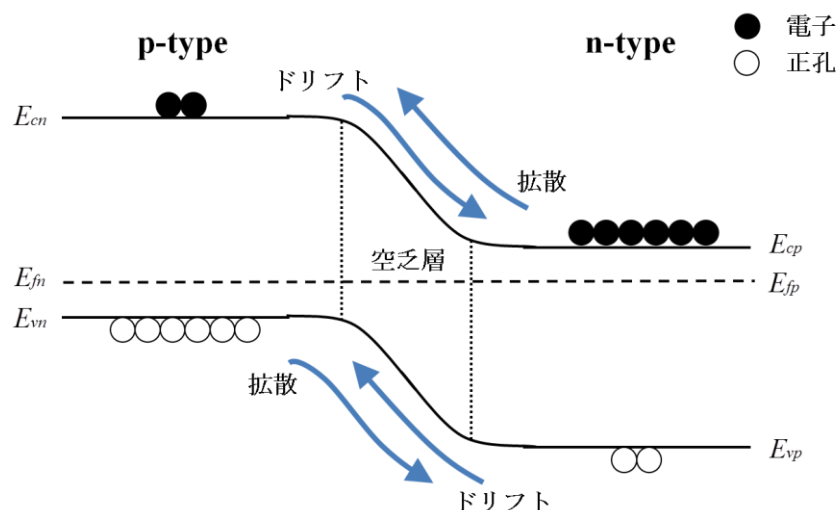


図 2.8 pn 接合半導体のバンド図

#### 2-2-1-2 pn 接合半導体での電流電圧特性

pn 接合半導体に対して、外部電位を印加したときに生じる電流特性（いわゆる IV 特性）は、多数キャリアの拡散電流と、少数キャリアのドリフト電流の相対的な大小関係によって決まる。すなわち、pn 接合半導体に順バイアス電圧が印加された場合、n 型半導体側の

電位が上昇し、それに伴い p 型半導体側への電子拡散が増加する (p 型半導体側の電位が上昇し、それに伴い n 型半導体側への正孔拡散が増加する。)。このとき電流に寄与する主なキャリアは多数キャリアであることから、印加される順バイアス電圧の増加に伴い電流が大きく増加する。

これに対して、pn 接合半導体に逆バイアス電圧が印加された場合、n 型半導体側の電位が下降 (p 型半導体の電位が上昇) し、空乏層の電位勾配がより急峻となる。そのため、p 型半導体の電子がドリフトによって n 型半導体側に輸送される (n 型半導体の正孔がドリフトによって p 型半導体側に輸送される。)。しかし、このとき電流に寄与する主なキャリアは少数キャリアであることから、印加される逆バイアスを増加させても、大きな電流増加が生じない。

### 2-2-1-3 光照射下での電流電圧特性と太陽電池

次に pn 接合半導体に光が照射された場合の IV 特性について述べる。半導体の  $E_g$  より高いエネルギーを持つ光が照射されると、光子エネルギーによって半導体中の電子・正孔が励起される。このとき、p 型半導体、n 型半導体において、多数キャリア及び少数キャリアが暗状態時に比べて増えることとなる。特に、暗状態での少数キャリア密度は多数キャリア密度に比べて非常に小さいため、光照射によるキャリア増加率が高い。すなわち、ドリフト電流が暗状態時に比べて増加した状態となる。従って、pn 接合半導体にバイアス電圧が印加されていない状態であっても、増加したドリフト電流によって外部回路に電流が流れる。すなわち、光照射によって pn 接合半導体に起電力が生じたこととなる。この光起電力現象を利用したデバイスが、pn 接合太陽電池である。pn 接合太陽電池でのゼロバイアス時の電流を短絡電流( $I_{sc}$ )又は短絡電流密度( $J_{sc}$ )と言う。これに対して、pn 接合半導体に順バイアス電圧が印加されれば、徐々に拡散電流が増加し、ドリフト電流と均衡する状態となる。ちょうど電流がゼロとなった電圧値を開放電圧( $V_{oc}$ )という。厳密には、 $V_{oc}$  は、p 型半導体と n 型半導体の  $E_F$  の差によって定義される。

ここで、光照射時における IV 特性は、一般に次式(2-12)で現わされる。

$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) + 1 \right\} - I_{sc} \quad (2-12)$$

上式の  $I_0$  は逆飽和電流、 $e$  は素電荷である。

また、 $I=0$ , そのときの  $V=V_{oc}$  と置き、上式を変形すると  $V_{oc}$  を次式(2-13)のように現わすことができる。

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (2-13)$$

ただし、(2-12), (2-13)は、pn 接合半導体でのキャリア生成・再結合等に種々の近似が用い

て導かれたものであるため、場合によっては、IV 特性が上式に合致しない場合がある。そのため、実験値と整合させるための他のパラメータが導入された IV 式が用いられることもある[26]。

なお、下記に pn 接合半導体の IV グラフの概略図を示す。光電変換効率  $\eta$  は、入射光パワー  $P_{in}$  に対する IV 特性から得られる最大出力(電力)の割合で定義される。具体的には、次式(2-14)のように現れされる。

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2-14)$$

上式の FF は、太陽電池の理想出力に対する最大出力の比を示すパラメータであり、フィルファクターと呼ばれる。

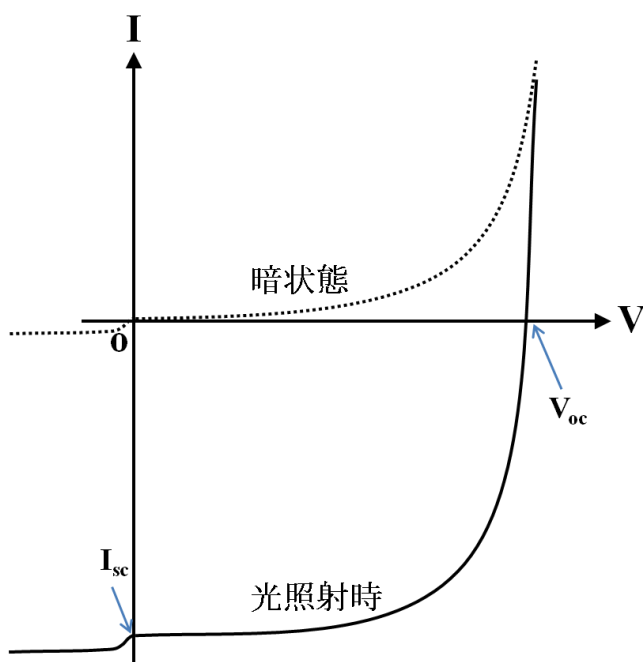


図 2.9 太陽電池の IV 特性

## 2-2-2 QDSSC（量子ドット増感太陽電池）

QDSSC は、QD 増感剤を吸着した光電極と、対極との間に電解質溶液が挟み込まれる電気化学的構造を持つ太陽電池である[27-29] (ただし、近年、耐久性向上等の観点から、電解質溶液を p 型半導体材料に置き換えた全固体型 QDSSC が提案され研究されているが、このタイプの QDSSC については説明を割愛する。)。光電極は、透明導電性ガラス FTO(Fluorine-doped Tin Oxide)上に  $\text{TiO}_2$  などの金属酸化物薄膜を含む。また、 $\text{TiO}_2$  上に光吸収係数の高い増感剤が吸着される。QDSSC では増感剤として QD が用いられる。電解質溶液には、酸化体(R)と還元体(R')のイオン種を含んだヨウ素電解質やポリサルファイド電解質などが知られている。対極には、白金や硫化銅などの触媒作用を持った材料が使用されている。

詳細な動作原理については後述するが、QDSSC では、QD 内で光励起された電子と正孔が異なる輸送媒体を通り外部回路へ抽出される。すなわち、電子・正孔が一度  $\text{TiO}_2$  又は電解質へ注入されるため、再結合確率が大きく減少すると考えられる。この点が pn 接合太陽電池との構造上の大きな相違点である。

図 2-10 をもとに基本的な動作原理について説明する。光を吸収した QD において、その LUMO 準位へ電子が励起される。 $\text{TiO}_2$  の  $E_C$  のエネルギーは、LUMO より低いため、自由エネルギーの差に起因するドライビングフォースから、励起電子が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯へと注入される。一方、正孔は QD の HOMO 準位へ励起された後、電解液中のイオン  $R'$  との酸化還元反応により取り出される。この時  $R'$  は  $R$  に酸化される。その後、電子は  $\text{TiO}_2$  電極中を拡散移動して FTO 基板へと到達し、外部回路へ取り出された後、対極へ移動する。移動した電子が、電解液中の  $R$  と酸化還元反応を起こす。この時、 $R$  は  $R'$  に還元される。酸化作用、還元作用を持つ電解液により生じた、対極、作用極間の濃度勾配により、電子は電解質溶液中を移動し QD へと戻る。これらの機構が繰り返されることにより、QDSSC は、太陽電池として機能する。

上記のように、QD で起こる MEG 効果が発現し利用できると仮定した場合、QD の第一励起エネルギーより高い光子エネルギーを吸収した際の余剰エネルギーが、熱に変換されるのではなく他の励起子生成に用いられる。そのため、太陽電池の大きなエネルギー損失要因とされる熱損失分を光電流の生成に置き換えることが可能となる。Si 太陽電池において、照射される太陽光エネルギーのうち、熱損失によって失われるエネルギーは約 30%と試算されており[30]、この課題を解決し得る QDSSC は、光電変換効率の大幅な向上が期待される。MEG 発現効率等のパラメータを用いた理論計算によれば、QDSSC において最大 44%の変換効率が見られると試算されている[23]。



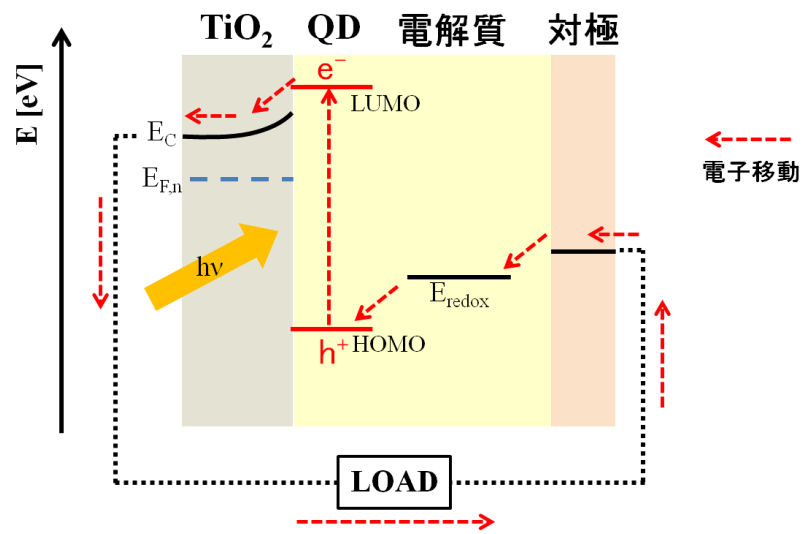


図 2.10 QDSSC の構成と発電機構

# 【参考文献】

- [1] キittel固体物理学入門上第 8 版, Charles Kittel, 2011, 丸善出版株式会社
- [2] 結晶, 砂川 一郎, 2003, 共立出版株式会社
- [3] 物性論, 黒沢 達美, 2008, 株式会社裳華房
- [4] J. Nowotny et al, *J. Phys. Chem. B* **110**, 18492 (2006).
- [5] B. Choudhury et al, *Physica E* **56**, 364 (2014).
- [6] 電気伝導性酸化物, 津田 惟雄, 1983, 株式会社裳華房
- [7] 半導体の科学とその応用, 豊田 太郎, 2009, 株式会社裳華房
- [8] 半導体の物理, 西澤 潤一, 御子柴 宣夫, 1982, 株式会社培風館
- [9] 光物性の基礎, 工藤 恵栄, 1981, 株式会社オーム社
- [10] K. Cho et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1555 (1971).
- [11] H. Sumi et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 342 (1971).
- [12] J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **5**, 594 (1972).
- [13] S. D. Wolf et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035 (2014).
- [14] 光物性の基礎と応用, 光物性研究会組織委員会 編, 2008, 株式会社オプトロニクス社
- [15] Y. Yamada et al, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 133907 (2012).
- [16] A. Fujishima et al, *Nature* **238**, 37 (1972).[
- [17] キittel固体物理学入門下第 8 版, Charles Kittel, 2011, 丸善出版株式会社
- [18] H. Tang et al, *Phys. Rev. B* **52**, 7771 (1995).
- [19] H. Yoo et al, *J. Phys. Chem. C* **118**, 9726 (2014).
- [20] J. Nelson, *Phys. Rev. B* **59**, 15374 (1999).
- [21] K. D. Benkstein et al, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7759 (2003).
- [22] Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **38**, 9797 (1988).
- [23] A. J. Nozik, *Physica .E* **14**, 16827 (2002).
- [24] Y. Wang et al, *Phys. Rev. B* **42**, 7253 (1990).
- [25] 先端材料光物性, 青柳 克信 等, 2008, 株式会社コロナ社
- [26] M. B. Prince, *J. Appl. Phys.* **26**, 534 (1955).
- [27] J. Wang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15913 (2013).
- [28] N. Osada et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5774 (2014).
- [29] Q. Shen et al, *J. Appl. Phys.* **103**, 084304 (2008).
- [30] 太陽電池の基礎と応用, 菅原 和士, 2012, 株式会社朝倉書店

## 第三章 試料作製

### 3-1 ナノ構造酸化チタン電極の作製

#### 3-1-1 酸化チタンナノチューブ(NT-TiO<sub>2</sub>)の作製

NT-TiO<sub>2</sub>の作製方法として、ゾル-ゲル法[1, 2]、テンプレート法[3, 4]、陽極酸化法[5-8]など、種々の方法が提案されている。本研究では、テンプレート法の一類に分類される液相吸着法(LPD 法: Liquid phase deposition method)[9]を用いた。

LPD 法の具体的作製方法については後述するが、その特徴として、予め用意したテンプレート基板（本研究では、FTO 上に成長させた ZnO ナノロッド）を、Ti 源を含む溶液に浸漬させるのみで NT-TiO<sub>2</sub>を作製することが可能である点を挙げることができる。このとき、常温の溶液で NT-TiO<sub>2</sub>を作製可能であること、また液相プロセスであるため真空工程や電気化学的処理工程を経る必要がないこと等の理由から、作製が簡便であり、且つ高価な装置を用いる必要がなく低コストであるというメリットを有する。更に、基板上にテンプレート(本研究では ZnO ナノロッド)を成長させることができるものであれば、基板の材料は、原則どのようなものであっても構わない[9]。従って、ナノチューブの作製方法として広く利用されている陽極酸化法とは異なり、基板の選択性が高く、基板に、FTO や ITO などの透明導電性材料を用いることができる(陽極酸化法では、基板が、不透明な金属 Ti 板に限定されてしまう。)。太陽電池の光電極の作製方法として大きな利点を有すると考えられる。

以下、LPD 法による NT-TiO<sub>2</sub>の具体的な作製手順を述べる。なお、以下では、テンプレートの作製(ZnO 種層と ZnO ナノロッドの作製)も含めて説明する。

##### (1) ZnO 種層の作製

FTO 基板上に下記表 3.1 に示す溶液を滴下し、スピスコート法（2000 rpm, 20 s×3 サイクル）により滴下溶液を基板上に均一に塗布した（図 3.2(a)）。その後、熱処理を行い（350°C, 20 m）ZnO 種層を作製した。

表 3.1 ZnO 種層作製に用いる物質と濃度

	物質名	濃度
溶質	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	5 mM
溶媒	H <sub>2</sub> O	

##### (2) ZnO ナノロッドの作製

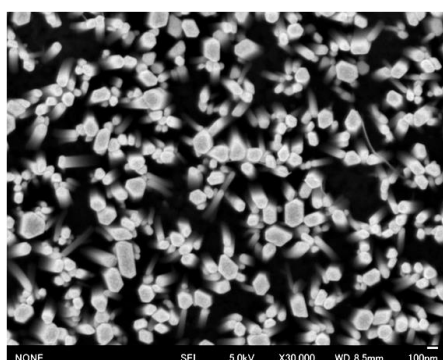
(1)の工程で作製された種層を積層した基板を、表 3.2 に示す Zn 源を含む ZnO 成長溶液に浸漬させた。このとき、成長溶液の温度は 90°Cあり、基板を溶液に 9 時間浸漬させた（図 3.2 (b)）。ここで、Zn 源の濃度をなるべく一定に保つため、3 時間毎に既存の成長溶液を同じ物質・濃度の新しい成長溶液と交換した（例えば、9 時間浸漬させる

場合、成長溶液の交換を2度行う。)。その後、400°C, 1 h の条件で熱処理を行った。

表 3.2 ZnO ナノロッド作製に用いる物質と濃度

	物質	濃度
溶質 1	Zn(NO) <sub>3</sub>	25 mM
溶質 2	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	25mM
溶媒	H <sub>2</sub> O	

(a) 表面



(b) 断面

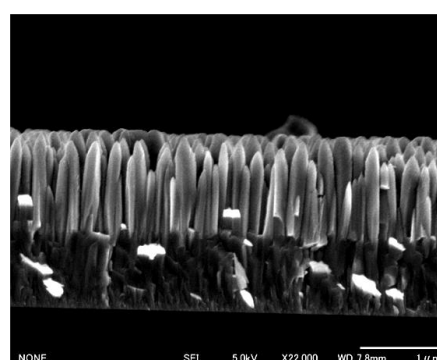


図 3.1 ZnO ナノロッドの SEM 像

### (3) NT-TiO<sub>2</sub> の作製

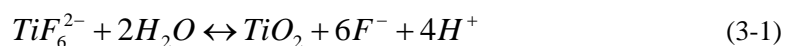
上記 (1), (2) の工程によって、テンプレートである ZnO ナノロッドの作製を行った。このテンプレートを表 3.3 に示す Ti 源を含む TiO<sub>2</sub> 成長溶液に浸漬させた (図 3.2 (c))。その後、450°C, 2 h の条件で熱処理を行った。

表 3.3 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ作製に用いる物質と濃度

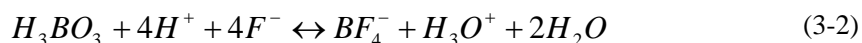
	物質	濃度
溶質 1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ti F <sub>6</sub>	70 mM
溶質 2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	実験によって可変
溶媒	H <sub>2</sub> O	

TiO<sub>2</sub> の生成反応は下記の通りである。

成長溶液では、Ammonium hexafluorotitanate から供給されるチタン錯体と水とが下記式(3-1)のように反応し、ZnO ナノロッドの表面に TiO<sub>2</sub> が生成される。



上記反応によって、 $\text{TiO}_2$  以外にフッ化物イオン及び水素イオンが副次的に生成される。これにより生成されるフッ化物イオン及び水素イオンは、成長溶液に含まれる  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (ホウ酸) と下記 3.2 式のように反応する。これと同時に  $\text{ZnO}$  ナノロッドテンプレートは、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  によって溶解する。これにより、内部が中空の NT- $\text{TiO}_2$  が生成される。



なお、(3-2)で示されるように、上記化学反応で消費されるフッ化物イオンの濃度は、ルシャトリエの原理により  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度によって変化する。(3-2)式で現わされる化学反応と、(3-1)式の化学反応は、同じ容器(溶媒)内で起こるものであり密接な関係がある。すなわち、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度によって、フッ化物イオンの濃度が変化すると、(3-1)式での正反応(右向き矢印)と逆反応(左向き矢印)の平衡条件が変化し、生成物である  $\text{TiO}_2$  の量が増加すると考えられる。すなわち、成長溶液の温度、浸漬時間だけでなく、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を調整することで、 $\text{TiO}_2$  の生成量を制御することが原理的には可能である。

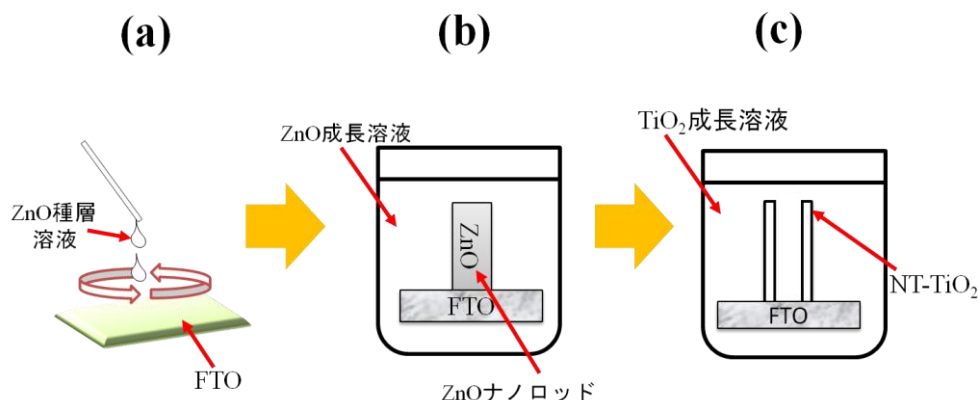
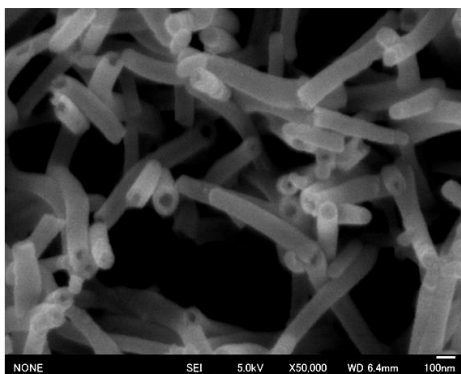


図 3.2  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ作製工程を示す概略図

(a) 表面



(b) 断面

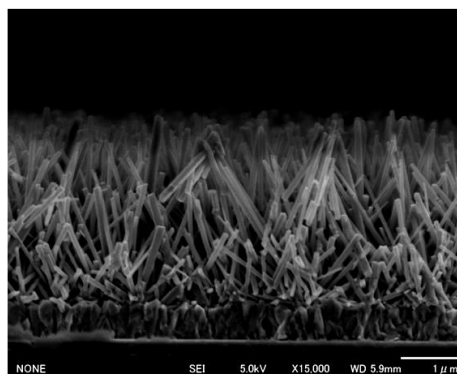


図 3.3  $\text{TiO}_2$  ナノチューブの SEM 像

ところで、NT-TiO<sub>2</sub> を光電極として用いる太陽電池において、NT-TiO<sub>2</sub> に含まれる欠陥の種類あるいは密度の違いにより、太陽電池の光電変換特性が大きく変化すると考えられる。特に、熱励起確率の低い深い準位を形成する欠陥は、光照射時に QD から NT-TiO<sub>2</sub> へ注入された励起電子の再結合中心として、あるいは NT-TiO<sub>2</sub> から QD 又は電解質溶液に電子が戻る逆電子移動過程を促進させる働きをされると考えられる。この場合、外部回路へ抽出される電子の減少や、TiO<sub>2</sub> の E<sub>F</sub> の低下が引き起され、J<sub>sc</sub>、V<sub>oc</sub> の低下を招くと考えられる。従って、光電変換向上の観点から高品質な NT-TiO<sub>2</sub> を作製する上で、上記のような欠陥の生成を可能な限り防ぐ必要があると考える。

本研究において、TiO<sub>2</sub> の成長速度や生成量の違いが、生成される欠陥の密度や種類の変化に対して大きな影響を与え得ると考えられる。そのため、最適な NT-TiO<sub>2</sub> の作製条件を検討するため、成長溶液の温度、浸漬時間、濃度等を変化させて NT-TiO<sub>2</sub> の作製を行った。条件の詳細は後述する。

### 3-1-2 酸化チタンナノ粒子(NP-TiO<sub>2</sub>)の作製

TiO<sub>2</sub> ペーストをスキージ法によって FTO ガラスに塗布した[10]。その後、TiO<sub>2</sub> ペーストが塗布された FTO 基板に対して熱処理を行い (450 °C, 40 min)、NP-TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製した。作製に用いた TiO<sub>2</sub> ペーストの詳細を表 3.4 に示す。

表 3.4 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子に用いるペースト

製品名	TiO <sub>2</sub> 粒径 (nm)	TiO <sub>2</sub> 濃度 (%)	結晶構造
PST18NR (日揮触媒化成)	18-20	16.9-17.5	アナターゼ型

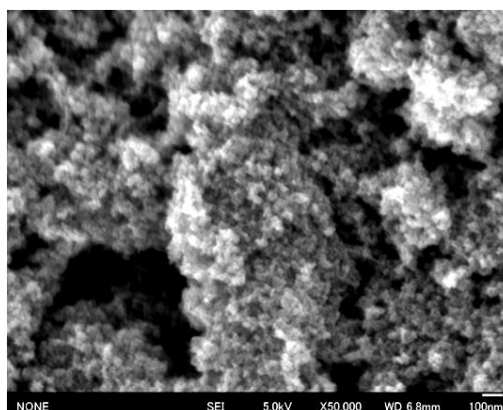


図 3.4 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子電極の SEM 像

### 3-2 CdSe 量子ドット増感剤の吸着

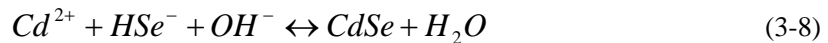
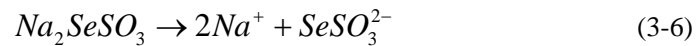
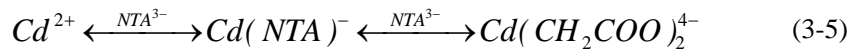
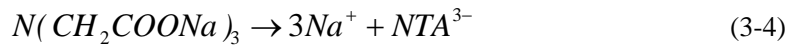
本太陽電池において増感剤として機能する CdSe を化学溶液堆積法(Chemical Bath Deposition : CBD)法を用いて、上記の TiO<sub>2</sub> 電極に吸着させた[11]。吸着させる CdSe の合成のため、下記表 3.5 に示す薬品を用いた。

表 3.5 CdSe-QD 作製のための物質と濃度

	物質	濃度
溶質 1	3CdSO <sub>4</sub> · 8H <sub>2</sub> O	80 mM
溶質 2	N(CH <sub>2</sub> COONa) <sub>3</sub>	120 mM
溶質 3	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	200 mM
溶質 4	Se	80 mM
溶媒	H <sub>2</sub> O	

CdSO<sub>4</sub>、N(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>3</sub> (以下、NTA)、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 粉末をそれぞれ異なるビーカーに入れ、蒸留水に溶解させた。このとき、マグネティックスターラーを用いて Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液を攪拌しながら、80°C 以上に昇温した。その後、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 粉末が蒸留水に完全に溶解したことを確認し、このビーカーに Se 粉末を加えた。この温度を保ちながら、一晩かけて溶液を攪拌した。これにより、Se 粉末が Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液に溶解し、Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> が生成される。なお、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> はモル比で 2.5 倍過剰に溶かしているにも関わらず、Se は完全に溶解しないため、混合前に溶け残った Se をろ過することで取り除いた。3 種類の溶液をすべて 10°C に冷やし、CdSO<sub>4</sub>、NTA、Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> の各溶液をこの順に混合し、攪拌した。この CdSe 形成溶液を 50ml ずつ複数のシャーレに分け、ナノ構造 TiO<sub>2</sub> 電極を浸漬させることで吸着を行った(以下、この溶液を「CdSe 形成溶液」という。 )。

次に、CdSe 形成溶液から CdSe 量子ドットが形成される過程を示す[11, 12]。



$\text{CdSO}_4$  から供給される  $\text{Cd}^{2+}$  (式 3-3) は NTA と錯体を形成する (式 3-5)。過剰な  $\text{Cd}^{2+}$  は NTA に捕捉され、反応に適度な  $\text{Cd}^{2+}$  濃度が保たれる。 $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  由来の  $\text{HSe}^-$  (式 3-6, 3-7) が  $\text{Cd}^{2+}$  と反応し、 $\text{CdSe}$  を形成する (式 3-8)。

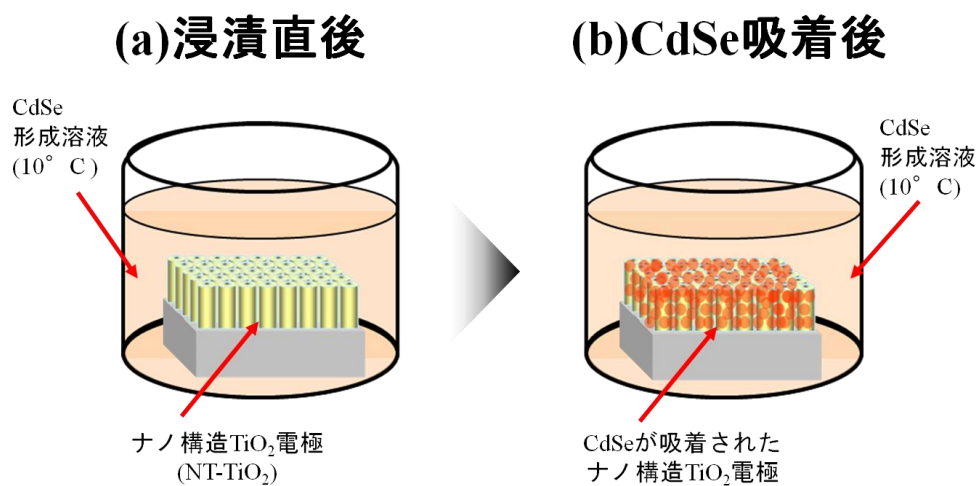


図 3.5 CBD 法の概略図



図 3.6 NT-TiO<sub>2</sub> 基板に CdSe-QD が吸着された状態の光電極の SEM 像



### 3-3 ZnS 薄膜による CdSe 量子ドットの表面修飾

本研究では CdSe-QD 表面への保護膜として ZnS を用いた。

一般に QD は、体積に対する表面積の割合が高く、バルク状態と比べて表面欠陥の影響が大きい。そのため、ZnS 表面修飾を行うことで、QD の表面欠陥を減らすことが可能となる。また、光照射に対する安定性を高めることが可能である。

ZnS はワイドギャップ半導体( $E_g = 3.7 \text{ eV}$  [13])であり、可視光照射下で安定な材料である。本研究では、SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) 法を用いて ZnS 表面修飾を行った[14]。これに用いた物質を表 3.6 に示す。

表 3.6 ZnS 表面修飾のための物質と濃度

	物質	濃度
溶質 1	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100 mM
溶質 2	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100 mM
溶媒	$\text{H}_2\text{O}$	

SILAR 法は、上記 CBD 法と同様に化学溶液浸漬法の一つである。しかし、陽イオン及び陰イオンに係る各前駆体溶液を一つのシャーレに混合させて吸着基板を浸漬させる CBD 法とは異なり、SILAR 法は陽イオン前駆体( $\text{Zn}^{2+}$ )及び陰イオン前駆体( $\text{S}^{2-}$ )を含む各溶液を別の容器に入れて分離した状態とし、吸着基板（本研究の場合、 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$  電極基板）をそれぞれの溶液に交互に浸漬させる。陽イオン前駆体溶液への浸漬及び陰イオン前駆体溶液への浸漬を 1 サイクルとし、このサイクル数で ZnS の吸着量を調節する。本研究では、これら溶液の濃度はどちらも 100 mM とし、室温で行った。

図 3.6 に SILAR 法による ZnS 表面修飾の模式図を示す。まず  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液に試料を 1 分間浸漬、取り出し蒸留水ですすぎ、よく乾かした後、 $\text{Na}_2\text{S}$  溶液に 1 分間浸漬させ、同様にすすぎ、乾燥を行った。本研究ではこれを 2 サイクル行った。

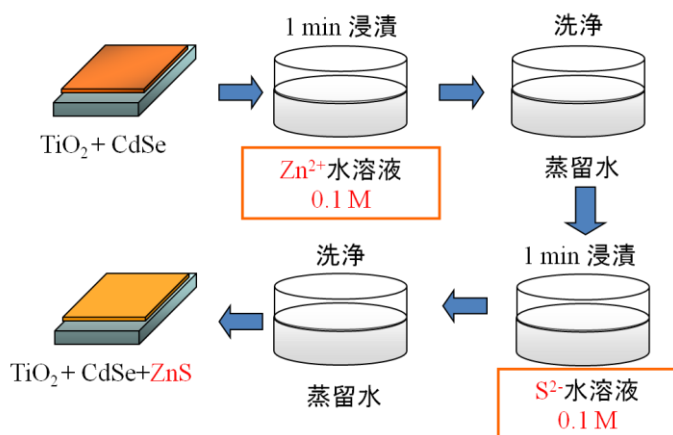


図 3.7 SILAR 法による ZnS 表面修飾の作製工程概略図

### 3-4 電解質溶液(ポリサルファイド溶液)及び対極( $\text{Cu}_2\text{S}$ )の作製[11]

#### 3-4-1 ポリサルファイド溶液の作製

QDSSC を含む湿式太陽電池において、電解質は、太陽電池の両電極での酸化還元反応と、開放電圧  $V_{oc}$  を決める因子として大変重要な役割を担う。そのため、電解質となる材料の選択において、光電極及び対極との相性（電子授受効率、化学的耐性等）、電解質のレドックスポテンシャル及び含有イオンの拡散などの観点が必要となる。本研究では、CdSe-QD への腐食作用が少ないポリサルファイド電解質溶液を用いた[15, 16]。

ポリサルファイドとは  $\text{S}$  が鎖状に  $x$  個連なり、全体として 2 の電荷を帯びたイオンである ( $\text{Sx}^{2-}$  ( $x = 1 \sim 5$ ))。これを含有する水溶液が、CdSe-QDSSC における電解質として酸化還元反応を担う。具体的には、 $\text{S}^{2-}$  が光電極における正孔の抽出、 $\text{Sx}^{2-}$  ( $x > 1$ ) が対極における電子の受け取りを行うと考えられている。ポリサルファイド溶液作製に用いた物質は、下記表 3.7 の通りである。

表 3.7 ポリサルファイド溶液作製のための物質と濃度

	物質	濃度
溶質 1	$\text{S}$	1 M
溶質 2	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1 M
溶媒	$\text{H}_2\text{O}$	

ポリサルファイド溶液の作製にあたり、表 3.7 に示す 2 物質を蒸留水に加えるが、 $\text{S}$  粉末単体では水に溶解しないため、先ず  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を完全に溶解させたのち、 $\text{S}$  粉末を加える。これにより、両物質を完全に溶解させることができる。これは、 $\text{Na}_2\text{S}$  が溶解することによって生じた  $\text{S}^{2-}$  イオンを媒介として、後に加えられる  $\text{S}$  とが重合し、 $\text{Sx}^{2-}$  を形成するためと考えられる。このとき、酸化を防止するため、溶液に窒素ガス注入( $\text{N}_2$  バブリング)を行いながら、各物質を蒸留水に溶解させた。 $\text{S}$  が次第に溶解することで、溶液は透明から橙色に変化した。ポリサルファイド電解質溶液の pH は非常に高く、13 程度であった。

#### 3-4-2 $\text{Cu}_2\text{S}$ 対極の作製

QDSSC において対極は、外部回路を介して光電極と接続される。それと同時に、電解質とも物理的に接触する。そのため、対極は、光電極及び対極のポテンシャルの差によって光電極から移動する電子を受け取り、これを電解質に受け渡す機能を有する。両物質間で起こる電子授受（酸化還元反応）において、対極の電解質に対する触媒活性が重要な要素となる。本研究では対極にポリサルファイド系に対して高い活性を持つと報告される金属硫化物の  $\text{Cu}_2\text{S}$  を対極として作製した[17]。対極作製に用いた物質は、下記表 3.8 の通りである。

表 3.8  $\text{Cu}_2\text{S}$  対極作製のための物質等

物質	備考
真鍮板	Cu 65%, Zn 35%
塩酸 (30%)	
ポリサルファイド溶液	前節で作製した溶液
スペーサー	25 $\mu\text{m}$

1. ホットプレートを用いて、80°C 以上に熱した 30%塩酸に真鍮板を浸漬させ、5 分程度エッチングを行った(図 3.8(a))。黄銅色をしていた真鍮板は次第に銅に由来する赤みを帯びてくる。
2. 熱塩酸から真鍮板を取り出し、蒸留水でよくすすいだのち、空气中で乾燥させた。
3. エッチング処理を行った真鍮板に、直径 7 mm の穴を開けたテープ(スペーサー)を貼り付けた。
4. 真鍮板表面のスペーサーが貼付されていない領域にポリサルファイド溶液を滴下した(図 3.8(b))。滴下後まもなく真鍮板は黒くなり、 $\text{Cu}_2\text{S}$  が生成された(図 3.8(c))。
5. 滴下約 10 分後、蒸留水ですすぎ乾燥させた。

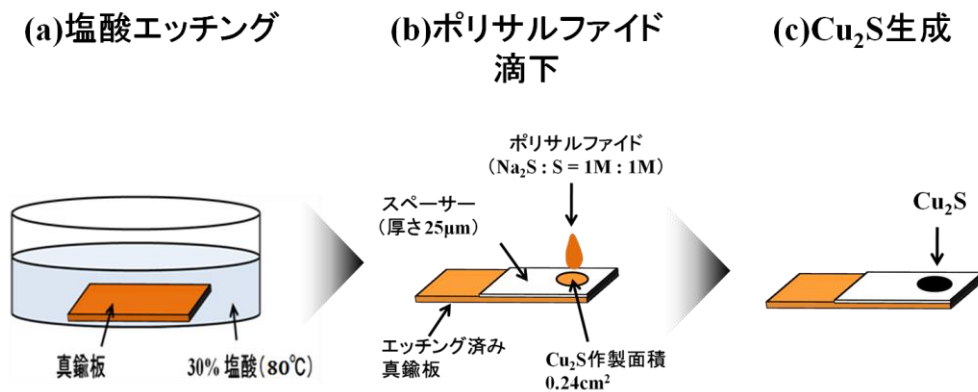


図 3.8  $\text{Cu}_2\text{S}$  対極作製の作製工程概略図

### 3-5 太陽電池セルの組み立て

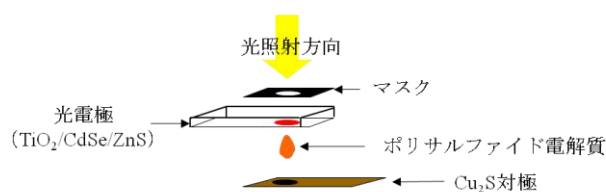
QDSSC の各構成要素として本章において述べた各試料を用いて太陽電池セルを組み立てた。図 3.9 に本研究で用いた太陽電池セルの構成図を示す。

太陽電池セルの組み立て方法を説明する。

1.  $\text{Cu}_2\text{S}$  対極にポリサルファイド溶液を滴下する。このとき、ポリサルファイド溶液は、 $\text{Cu}_2\text{S}$  対極のスぺーサー部分に収まった状態となっている。
2. その状態にある  $\text{Cu}_2\text{S}$  対極に対して、光電極を重ね合わせる。ここで、光電極の試料面 ( $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{ZnS}$  が表に現れる側の面)が  $\text{Cu}_2\text{S}$  対極に対向した状態となる。これにより、ポリサルファイド溶液が、光電極と対極との間に挟み込まれた状態となる(サンドイッチ構造)。
3. 最後に、光電極の FTO 面に散乱光の入射を防ぐためのマスクを置く。組み合わせた各試料を固定するため、組み上がった太陽電池セルをクリップで留める。

組み立てた太陽電池セルについて、後述する光電流電圧測定(IV 測定)を行う場合、光電極側を光源に向ける。すなわち、まず、入射光は、光電極の FTO を透過し、 $\text{TiO}_2$  及び  $\text{CdSe-QD}$  で受光される。なお、本研究では、太陽電池セルでの光照射面積を  $0.24 \text{ cm}^2$  とした。

#### (a)太陽電池セルの分解斜視図



#### (b)太陽電池セルの上面写真



図 3.9 太陽電池セルの構成概略図

【参考文献】

- [1] H. Liu et al, J. Catal. 35, 66 (2014).
- [2] H. Zhao et al, J. Sol-Gel Sci. Technol 71, 406 (2014).
- [3] Y. Pang et al, Appl. Catal. A: General 481, 127 (2014).
- [4] P. Hoyer, Langm. 12, 1411 (1996)
- [5] Q. Shen et al, Appl. Phys. Lett. 97, 123107 (2010).
- [6] D. Baker et al, Adv. Funct. Mater. 19, 805 (2009).
- [7] J. Seabold et al, Chem. Mater. 20, 5266 (2008).
- [8] S. Chen et al, J. Photochem. Photobiol., A 177, 177 (2006).
- [9] J. H. Lee et al, J. Phys. Chem B 109, 13056 (2005).
- [10] Q. Shen et al, Thin Solid Films 438, 167 (2003).
- [11] S. Gorer et al, J. Phys. Chem. 98, 5338 (1994).
- [12] CdS/CdSe 複合化量子ドットを吸着した TiO<sub>2</sub> ナノチューブ電極と光電変換特性, 太田 朋佳, 電気通信大学院 先進理工学専攻 修士論文 (2013).
- [13] ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 高橋 清, 長谷川 文夫, 吉田 明彦, 2008, 森北出版株式会社
- [14] S. Yang et al, J. Mater. Chem. 12, 1459 (2002).
- [15] Y. Tachibana et al, Chem. Lett. 36, 88 (2007).
- [16] Q. Shen et al, J. Appl. Phys. 103, 084304 (2008).
- [17] G. Hodes et al, J. Electrochem. Soc. 127, 544 (1980).

## 第四章 評価方法

### 4-1 本研究に用いた評価方法の概要

本章では、NT-TiO<sub>2</sub> 電極並びに NP-TiO<sub>2</sub> 電極に係わる特性評価、及びこの TiO<sub>2</sub> 電極に CdSe-QD を吸着した光電極を含む QDSSC の光電変換特性等の評価のため、下記の評価方法を用いた。その概略を以下に述べる。

#### 4-1-1 試料の定性分析

##### 1. 走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)観察

作製した光電極(TiO<sub>2</sub> のみ、又は TiO<sub>2</sub> 上に吸着した CdSe-QD)の極微小領域の試料状態を観察するため、電子線照射によって試料から放出される二次電子に基づき撮像を行い、その表面を観察する SEM を用いた。

本研究では、SEM 像から試料が所望の形状で作製されているか否かを確認した他、試料寸法の概略情報(NT-TiO<sub>2</sub> の直径や長さ等)、表面形態などの観察を行った。本実験では、電界放射型の SEM を用いた。

##### 2. X 線回折(XRD: X-ray diffraction)法による評価

X 線回折法は、物質の状態や物性並びに材料成分の同定等の基礎情報を評価する手段として、研究・開発分野で広く利用されている測定手段である。X 線回折法は、試料に X 線を照射した後の回折 X 線を検出し、X 線強度の入射 X 線角度に係るスペクトル情報を得るものである。その基本原理は、原子が規則正しく配列している結晶に特定の角度で X 線を入射させると、束縛電子からの散乱 X 線が互いに強め合うよう干渉し回折するというブラッグ回折に基づく [1, 2]。

本研究では、粉末 X 線回折法を用いた。ここで、入射 X 線として Cu-K $\alpha$  線を用いた。また、主に、CdSe-QD の吸着されていない TiO<sub>2</sub> 電極について測定を行い、強度ピークからの結晶構造の特定、半値幅からの結晶性について評価を行った。

#### 4-1-2 光物性評価

##### 1. 光音響分光法(PAS: Photo-Acoustic Spectroscopy)

本研究では、試料の光吸収特性の評価手段として、光音響分光法(PAS: Photo-Acoustic Spectroscopy)を用いた。PAS は、光を吸収した物質内で起こる光熱変換現象を利用する分光法である。ここで、光熱変換現象とは、物質に吸収された光エネルギーが、無輻射緩和過程によって熱エネルギーに変換され、それに伴い発生する諸効果(音響効果、焦電効果、圧電効果等)を指す(特徴や原理の詳細は後述する。 )。

本研究では、PAS を用いて得られた光吸収スペクトルから、試料物質の光遷移型(直接遷移型、間接遷移型の違い)の特定、ステープネスファクター $\sigma$  及びバンドギャップ  $E_g$

の見積りを行った。

## 2. フォトルミネッセンス(PL: Photoluminescence)測定

PL とは、物質内のキャリアをより高いエネルギーに遷移させる励起光を照射し、励起された電子が基底状態に緩和する際に発生する光を言う。半導体の場合、励起光照射によって生じた電子と正孔の再結合に起因する発光である。ここで、半導体では、励起子や不純物、欠陥の状態に応じて、 $E_g$  内に固有の電子準位が形成され得る。

本研究では、主に作製された  $\text{TiO}_2$  電極に関する欠陥特性の評価のため、PL 測定を行った。

### 4-1-3 光電変換特性評価

#### 1. 電流-電圧特性(JV 特性)

太陽電池としての性能(光電変換特性)は、電流-電圧特性を測定することによって評価することができる。本研究では、ソーラーシミュレータを用いて疑似太陽光を太陽電池セルに照射し、そのときの JV 測定を行った。これにより得られた情報から、光電変換効率  $\eta$  の他、これを決定するパラメータ(短絡電流密度  $J_{sc}$ 、開放電圧  $V_{oc}$ 、曲線因子 FF) から、特性の変化が生じた物理的原因の考察を行った。

#### 2. 光電流変換量子効率(IPCE: Incident Photon Conversion Efficiency)

IPCE は、入射光子の光電流への変換効率に関するスペクトルを求める測定手段である。IPCE により、光子エネルギー毎の電流変換効率を得ることができ、短絡電流  $J_{sc}$ 、変換効率  $\eta$  に増減が生じた場合の詳細な検証を行うことができる。

#### 3. 過渡開放電圧測定(OCVD: Open Circuit Voltage Decay)

OCVD は、 $\text{TiO}_2$  内の電子寿命を評価するなどの目的で用いられる測定手法である。開放状態にある太陽電池セルに関して、照射光遮断後の  $V_{oc}$  の減衰を測定し、得られた情報に基づいて  $\text{TiO}_2$  内の電子寿命を見積もる。本研究では、 $V_{oc}$  の減衰、 $\text{TiO}_2$  内の電子寿命の違いから、太陽電池セル内で起こる逆電子移動・再結合過程の違いに関する評価に用いた。

これら各評価方法のうち以下では、特に太陽電池特性と係わりの深い「4-1-2 光物性特性」及び「4-1-3 光電変換特性」に関する評価方法を詳述する。

## 4-2 光音響分光法(PAS)

前節で述べたように、本研究では、試料の光吸収測定手段として PAS を用いた[3-5]。PAS の特徴として、主に以下の 3 点が挙げられる[3]。

1. 不透明な試料や散乱の強い試料でも測定が可能。
2. 入射光の変調周波数を変えることにより、試料の深さ方向の情報を得ることが可能。
3. 非破壊・非接触での測定が可能。

特に、本研究では、測定試料として光散乱の強い  $\text{TiO}_2$  を用いること、及び光吸収係数が高く入射光のほとんどが吸収されてしまう QD 増感剤を用いること、の主に 2 点から、当該試料の光吸収測定に適すると考えられる PAS を用いた。

以下、PAS による光吸収測定の原理を説明する。

PAS では、試料を内部に設置した密閉セル(図 4.1 参照)に所定の変調周波数  $w$  の断続光を照射する。このとき、試料は、セル内のガス(空気)と支持板に接触した状態である。

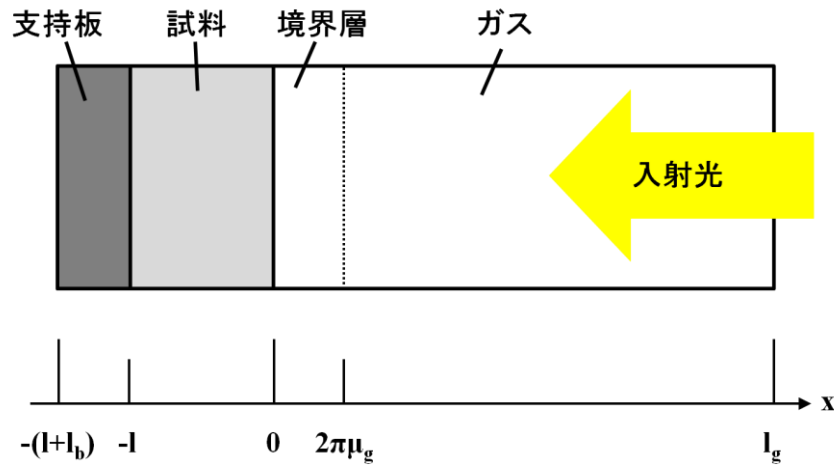


図 4.1 測定試料を設置した状態の PA セルの概略図

ここで、断続光照射により試料に生じた熱(温度)について考え、試料内部、試料支持板、ガスの各部分での熱拡散方程式、及びこれらの境界での温度、熱流が連続であるという境界条件に基づいて、ガスの試料との境界近傍における温度変化の交流成分が、次式のように求まる。

$$\varphi_{ac}(x, t) = \theta \cdot \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (4-1)$$

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s l)} \right\} \quad (4-2)$$



上式の各パラメータの詳細は、参考文献[4]を参照されたい。

ここで、 $a_g=1/\mu_g$  を表し、これは熱拡散係数と呼ばれる物理量である。上式のように、温度変化の交流成分は、 $x=2\pi\mu_g$  程度の距離で完全に減衰する。これをガス境界層(以下、単に「境界層」と呼ぶ。)と定義する。このとき、断続光の周波数により、境界層は周期的に加熱され、境界層内のガスが膨張・収縮する。これにより境界層外のガスの圧力が変化する。断熱系での状態方程式からこの圧力変化は、次のように示される。

$$\delta P = Q \cdot \exp \left[ j \left( \omega t - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (4-3)$$

ここで得られた  $Q$  は複素数であるが、この振幅と位相が光音響信号として検出される。

ただし、上記によって得られた理論式は非常に複雑で、物理的意味を解釈することが極めて困難な式である。Rosencwaig らは、試料の厚み  $l$  と熱拡散長  $\mu_s$  との大小関係、及び試料が光学的に透明か不透明か(すなわち、試料の厚み  $l$  に対して、その光吸収長  $\mu_p$ (光吸収係数  $\beta$  の逆数)が長いか短い)の関係から、得られる光音響信号  $Q$  を 6 通りに分類し、式の簡素化と、式から表現できる物理的意味の明確化を図った。ここで、上記の熱拡散長  $\mu_s$  は、試料の熱拡散率  $\alpha_s$  及び入射光の変調周波数  $\omega$  と次式のような関係にあり、変調周波数を増加させると  $\mu_s$  が減少する。

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha_s}{\omega}} \quad (4-4)$$

本実験では、試料が光学的に不透明であるため、下記参考文献[4]の p.15 に記載のケース 2-c に対応する条件となるよう断続周波数  $\omega$  を調整し光音響信号  $Q$  を測定した。このとき  $Q$  は次式で現わされる。

$$Q \cong \frac{-j\beta\mu_s}{2a_g} \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) \cdot Y \quad (4-5)$$

次に、図 4.2 を用いて、本研究の PAS の測定装置系を示す。PAS 測定装置系は、光源(キセノンランプ)、分光器、チョッパー、ロックインアンプ、プリアンプ等を含む。キセノンランプから出射された白色光は、分光器により単色化される。単色光はチョッパーにより変調され、連続光から断続光となる。この断続光が、密閉された PA セル内の試料に照射される。PA セル内の試料は光を吸収し、試料表面の温度変化とガスの膨張・収縮が起こる。この空気の圧力変化を音響波として PA セルに設けられたマイクロフォンで検出し、検出信号をプリアンプで増幅する。更にチョッパーと同期した信号をロックインアンプで抽出し、PA 信号を得る。分光器で励起光波長を変化させることにより、PA スペクトルが得られる。PA スペクトルは、横軸をフォトンエネルギーに換算して片対数グラフにプロットした。な

お、光源強度の補正には、完全吸収体に近いカーボンブラックシートの PA スペクトルを用いた(参考文献[4]のケース 2-a)。

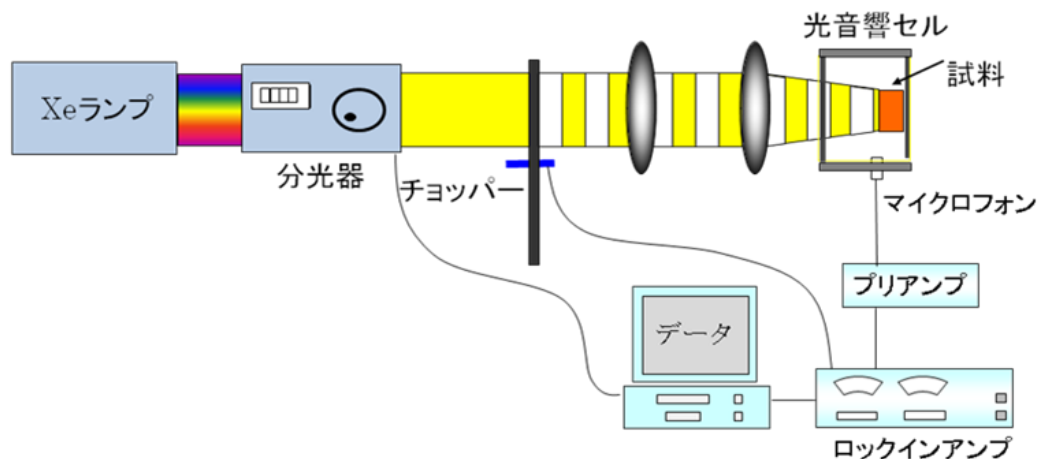


図 4.2 本研究の PAS 装置系の概略図

得られた PA 信号は、式(4-5)より試料の光吸収係数 $\beta$ に比例すると考えられる。上記式(2-5)又は(2-6)を用いて、 $\text{TiO}_2$ の光遷移型を判定すると共に  $E_g$ を求めた。また、PA スペクトルでの吸収端近傍における指数関数的傾きから、式(2-7)に示す  $\sigma$ を求め、結晶性等について評価を行った。

これに対し、QDを吸着した $\text{TiO}_2$ 電極のPAスペクトルからは通常、低エネルギー側から立ち上がりその後飽和する信号が得られる。このPAスペクトルの肩の位置を、QDにおける第一励起エネルギー $E_1$ と仮定する。PAスペクトルから得られた $E_1$ 等の値を式(2-11)に代入し、QDの粒径を求めた[6-9]。

### 4-3 PL 測定

一般的に、半導体中の欠陥や不純物は、エネルギーギャップ中に欠陥準位を形成する(図 4.3)。その欠陥準位が再結合中心となり、再結合を促進する[10]。そのため、バンド間遷移による発光強度が減少する。場合によっては、バンド間エネルギーより低エネルギー側に、欠陥準位からの発光が観測されることがある。その様子を、発光スペクトルによって観測し、欠陥特性に関する評価を行う。アナターゼ  $\text{TiO}_2$  に対して PL 測定を行った場合、バンド間発光、束縛励起子からの発光、欠陥等にトラップされたキャリアに基づく発光が観測されるものと考えられる。アナターゼ  $\text{TiO}_2$  に形成される欠陥の種類としては、酸素欠陥、チタン格子間欠陥等が挙げられる[11-15]。また、無数の  $\text{TiO}_2$  微粒子が凝集した多孔質構造の NP- $\text{TiO}_2$  では、上記の欠陥の他、表面欠陥、粒界、及び粒界が原因で生じる転位等が導入されるものと考えられる[16, 17]。

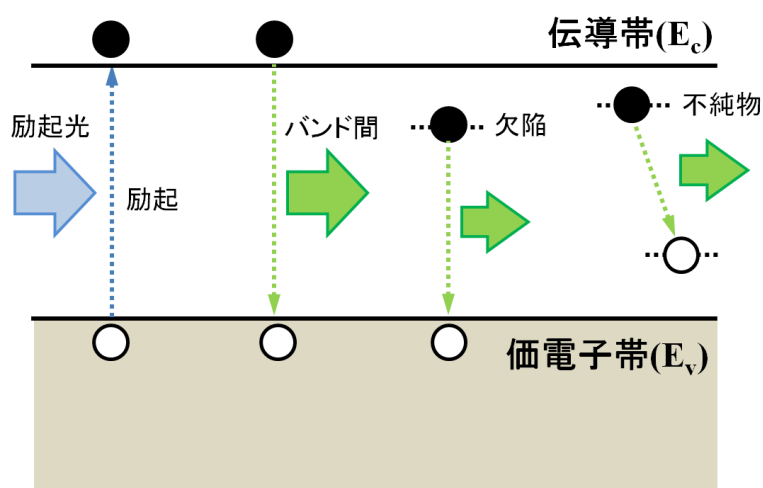


図 4.3 フォトルミネッセンスの概要図

PL 測定の特徴は、概ね以下の通りである。

1. 簡易な装置系で比較的高感度な測定が可能。光学系のスリット等の調整によって高分解能スペクトルが得られる。
2. 一般的に非破壊で、特殊な前処理が不要。液体・固体(粉末)に関らず測定可能。
3. 測定試料の温度を変化させて測定可能である。また、特定の発光エネルギーにおける時間応答について測定可能である。これらの情報を組み合わせることで試料や励起キャリアの状態を多面的に解析することができる。

ここで、発光を十分長時間検出し、得られた強度情報を積分するスペクトル測定を定常 PL 測定と言い、これに対して、PL 強度の時間応答に関する測定を時間分解 PL 測定と言うことがある。

励起された電子(正孔)の基底状態への緩和として、発光を伴う輻射緩和と、発光を伴わず余剰エネルギーが熱に変換される無輻射緩和の主に 2 種類が存在する。ここで、試料の温度を変化させると物質内のフォノンの状態に影響が生じ、輻射再結合確率と無輻射再結合確率との相対的な関係が変化する(第 2 章 2-1-4-4 発光特性において詳述)。具体的には、試料を低温とすることで無輻射再結合確率が減少し輻射再結合確率が相対的に増加する。そのため、室温等の高温領域では観測されない発光成分が、低温領域で観測されることがある。従って、半導体結晶におけるより詳細な電子状態を観察する場合、低温条件下での PL 測定が適する場合が多い。

定常 PL 測定では、様々なエネルギー準位からの発光が重なり、ブロードな形状のスペクトルが観測される場合が多々ある。重なった発光成分を分解するため、フィッティング解析等の手段が用いられることがある[10, 14]。また、時間分解 PL 測定では、特定のエネルギー準位に存在するキャリアの寿命を測定することができる。キャリア寿命の違いは、励起された電子(正孔)の振る舞いの違いを反映しているものと考えられる。キャリア緩和速度は、試料内の欠陥密度や欠陥の種類の違い、あるいは電子(励起子)-フォノン相互作用の強弱等によって影響を受けるものと考えられる。

次に本研究で行った PL 測定の装置系について、図 4.4 を用いて説明する。

PL 測定系は、光源、分光器、及び検出器等を含む。本研究では、主に TiO<sub>2</sub> 電極の定常 PL スペクトル、及び時間分解 PL 測定を行った。試料の温度は、双方の測定とも室温(300 K)又は液体窒素化(77 K)とした。

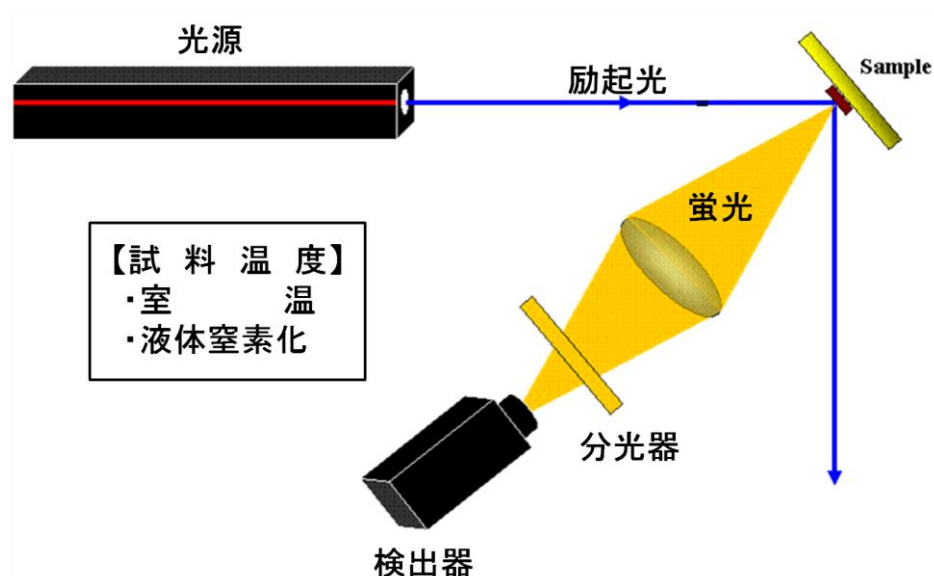


図 4.4 本研究の PL 測定装置系の概略図

定常 PL 測定では、励起光によって試料から発せられた蛍光を分光器により分光し、発光エネルギー毎の光強度を検出器で検出した。これにより PL スペクトルを得た。また、時間分解 PL 測定では、上記に加えて次のことを行った。まず、検出器における光検出時間を調整し、各時間での PL スペクトルを得た。更に、その後のデータ解析によって、得られた各時間における PL スペクトルに対して、所望の発光エネルギーの光強度値を抽出し、その値を時間毎にプロットして、時間分間 PL グラフを得た。

なお、定常 PL 測定及び時間分解 PL 測定で用いた光学系は下記の表の通りである。

**表 4.1** PL 測定で用いた主な光学系

	定常 PL	時間分解 PL
光源	キセノンランプ (波長 345 nm)	YAG レーザー 3 倍波 (波長 355 nm)
	連続光	パルス光 (幅 5 ns)
検出器	光電子増倍管	CCD

#### 4-4 電流-電圧特性 (J-V 特性)

上記第二章で述べたように、Si 太陽電池に代表される一般的な p-n 接合デバイスでは J-V 特性が整流特性を示すことはよく知られている。順方向の特性は多数キャリアの拡散、逆方向の特性は少数キャリアの空乏層でのドリフトによる電流である。光照射下では、空乏層付近で発生したキャリアがドリフトすることにより光電流が発生する。これについて、電圧  $V$  を横軸、そのとき生じる電流密度  $J$  を縦軸とする JV グラフにプロットすると、図 2.9 及び図 4.5 に示されるように、光照射時での JV グラフは、いわゆるダイオード特性と呼ばれる暗状態での JV グラフを J 軸下方にほぼそのままシフトした状態となる(図 4.5 では、光電流密度を J 軸正方向としているため、J 軸上方へのシフトとなる。)。シフトした JV 曲線と、V 軸、J 軸から形成される領域の面積が大きければ、光電変換によって発生した電力が大きいということが、直感的に理解しやすい。そのため、太陽電池の特性評価には、J-V 測定が用いられる。

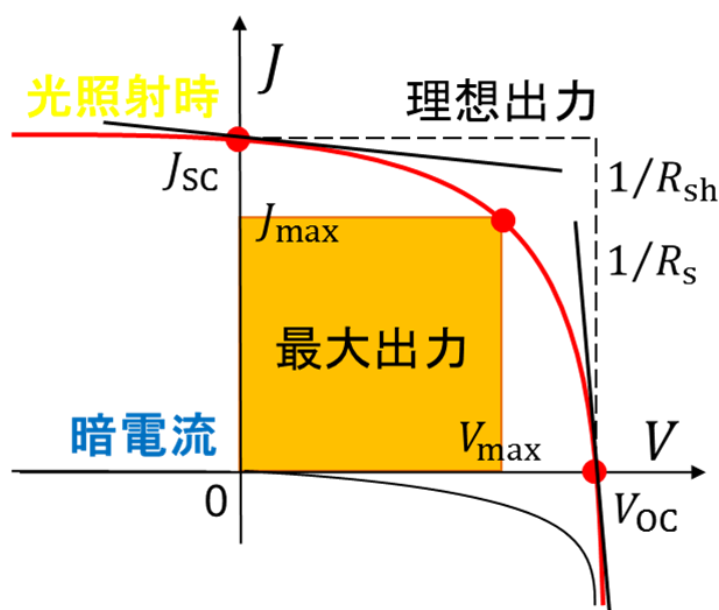


図 4.5 J-V グラフと光電変換パラメータ

太陽電池は電流源として機能するので、J-V 特性は(1)印加電圧を加える(2)可変抵抗を接続する、のどちらかの方法で得ることができる。ただし、(2)の方法では、ドリフト側のシフトした領域の整流特性しか得られず、暗電流の測定も行えないため、太陽電池の特性評価には(1)が広く適用されている。本研究でも(1)を用いた。以下に測定法、光電変換効率の算出法について述べる。

光電変換効率  $\eta$  は、下式(4-6)により定義される。上記で示した式(2-14)は、(4-6)式を変形

することで表される[18]。

$$\eta(\%) = \frac{J_{max} \times V_{max}}{\text{入射光強度}} \times 100 \quad (4-6)$$

ここで、 $J_{max}$  と  $V_{max}$  とは、太陽電池が最大出力  $P_{max}$  を出力する時の電流密度  $J$  と電圧  $V$  の値であり、 $P_{max}$  は図 4.5 の橙色で示される面積で表される。つまり、光電変換効率は最大出力を示す時のエネルギー変換効率と言える。

しかし、太陽電池の特性をよりわかりやすく可視化するため、 $P_{max}$  を以下の 3 つのパラメータの積に置き換える。

1. 短絡電流密度  $J_{sc}$  : 印加電圧 = 0 V (外部抵抗 = 0) における電流値。
2. 開放電圧  $V_{oc}$  : 電流値 = 0 A (外部抵抗 =  $\infty$ ) における電圧値。
3. 曲線因子 FF (Fill Factor) : 下記式(4-2)により定義される値。

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (4-7)$$

FF は、主に、太陽電池が機能する上での抵抗成分を反映した量となっている。FF が理想値(=1)に近いほど、J-V 曲線が長方形に近い形状となり、最大出力  $P_{max}$  は、 $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  との積で示される値に近づく。

これにより、光電変換効率  $\eta$  は上記においても示した式(2-14)に変形される。

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{\text{入射光強度}} \times 100 \quad (2-14)$$

太陽電池の光電変換効率の増減に関して、セルの抵抗成分が大きく影響する。QDSSC をはじめとする増感太陽電池は、各構成要素間の界面部分が多く含まれるなど等価回路が複雑であると考えられるが、有力な回路モデルが確立していない。そのため、太陽電池セルの抵抗成分については pn 接合太陽電池と同様の等価回路で議論を行う。等価回路は光照射による光励起キャリアを表す定電流源  $I_{ph}$  と、並列抵抗  $R_{sh}$ 、直列抵抗  $R_s$  から構成されている。ここで FF が理想の 1 に近づくことを考える。まず  $J_{sc}$  における接線の逆数から  $R_{sh}$  が算出される。 $R_{sh}$  は pn 接合欠陥による分路抵抗と考えられており、その理想値は  $\infty$  である。QDSSC の場合、 $R_{sh}$  の値に基づいて、 $TiO_2$  内又は QD 内のキャリア再結合確率、あるいは  $TiO_2$  内へ注入された励起電子が QD 又は電解液に戻り再結合する逆電子移動確率の大小を簡易的に評価することが可能と考えられる[19]。これに対して、 $V_{oc}$  における接線の逆数から  $R_s$  が導かれる。これは太陽電池セルの構成材料に起因する抵抗成分であり理想値は 0 である。QDSSC の場合、順方向に移動する励起キャリアに対する抵抗が  $R_s$  に含まれると考え

られる[19]。

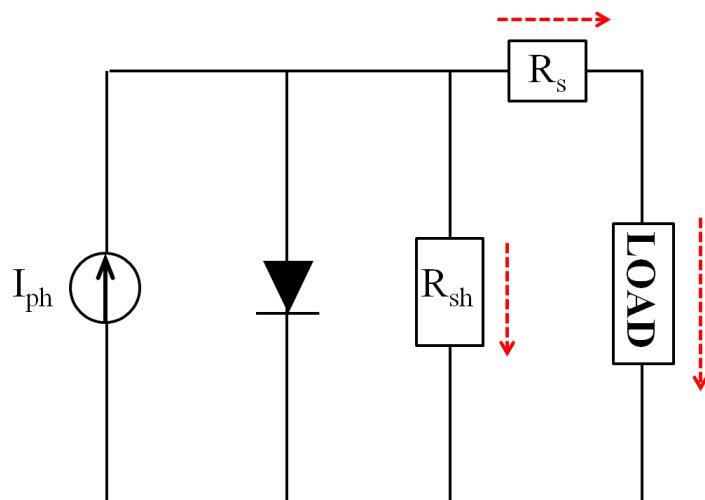


図 4.6 太陽電池一般に用いられる等価回路

本研究では、AM 1.5 (入射光強度 =  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) 下で J-V 測定を行った。

AM とは「太陽光が地上に到達するまでに通過する空気の量」である。AM 1 は、太陽光の入射角が  $90^\circ$  (垂直) の時を指し、AM 1.5 はその通過量が 1.5 倍 (入射角  $41.8^\circ$ ) での到達光を表す。昼間の青空、夕方の夕焼け空のように、太陽光の入射角によって、波長に対する光強度分布が変化するので AM を決定するのは重要なことである。

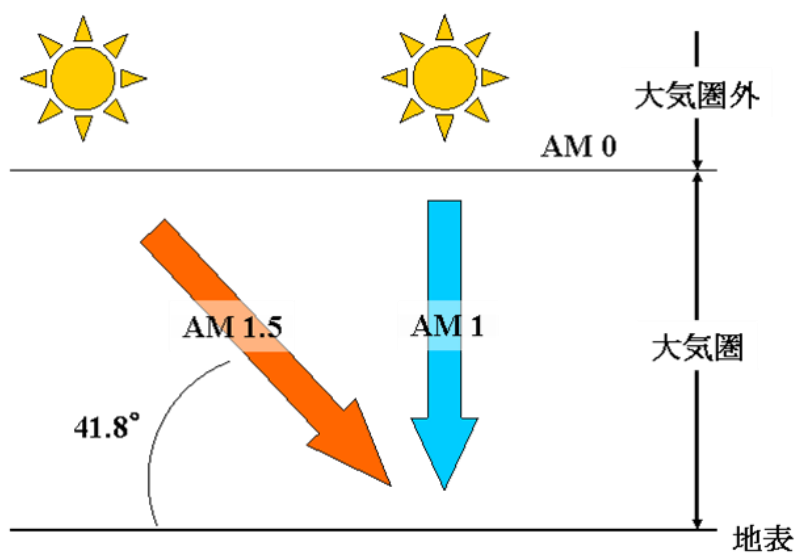


図 4.7 Air Mass (AM) の定義を示す図



#### 4-5 光電流変換量子効率 (IPCE: Incident Photon Conversion Efficiency)

IPCE は、試料に入射した光子数に対し、光電流に寄与した生成電子数の割合を示す。すなわち、ある波長の入射光子に対して、どれだけ電子に変換されたかという量子効率である。IPCE は、次式で定義される。

$$IPCE_{\lambda}(\%) = \frac{\text{電流に寄与した電子数}}{\text{波長}\lambda\text{をもつ入射光子数}} \times 100 = \frac{I_{sc}(\lambda)/q}{P(\lambda)/h\nu} \quad (4-8)$$

ここで、 $I_{sc}$  は短絡電流、 $q$  は素電荷、 $P$  は入射光強度、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は入射光の波長である。

次に本研究で行った IPCE の測定系について、図 4.8 を用いて説明する。

IPCE 測定系は、キセノンランプ(光源)、分光器、無抵抗電流計等を含む。また、カーボンブラックの PAS スペクトルを用い、光源のスペクトルを得た。これを光強度分布  $P(\lambda)$  に変換するために波長 488 nm での光強度を 0.8 mW と設定し、補正を行った。キセノンランプの白色光から分光器で単色光を取り出し、光学レンズで太陽電池セルに単色光を照射した後、発生した光電流  $I_{sc}(\lambda)$  を無抵抗電流計により検出した。得られた  $P(\lambda)$ 、 $I_{sc}(\lambda)$  を上式に代入し、任意の波長における  $IPCE_{\lambda}$  を計算した。

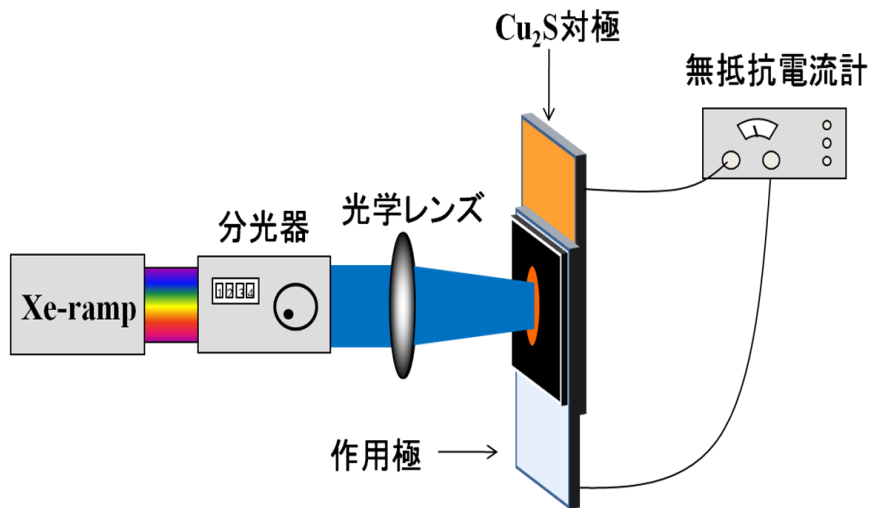


図 4.8 本研究の IPCE 測定装置系の概略図

#### 4-6 過渡開放電圧測定 (OCVD: Open Circuit Voltage Decay)

OCVD は、 $V_{oc}$  の時間減衰と  $\text{TiO}_2$  内の電子寿命を算出することができる測定手段である。本研究では、OCVD を用いて太陽電池セル内で起こる逆電子移動・再結合過程の変化に関する評価を行った。

まず、測定の原理を説明する。電子寿命  $\tau$  は  $\text{TiO}_2$  内のキャリア密度  $n$  を単位時間に再結合するキャリア数で割った値として表される。

$$\tau = -n \left( \frac{dn}{dt} \right)^{-1} \quad (4-9)$$

すなわち、 $\tau$  は QD から  $\text{TiO}_2$  に注入した電子が、再結合によって消滅せず  $\text{TiO}_2$  内に留まることが可能な時間を示す。QDSSC の場合、キャリア消滅過程の原因として、 $\text{TiO}_2$  で生じた電子又は QD から  $\text{TiO}_2$  に注入された電子と  $\text{TiO}_2$  の正孔との再結合過程、 $\text{TiO}_2$  に注入された電子が QD の HOMO 準位又は電解質の Redox 準位に戻り、そこで正孔と再結合する逆電子移動過程が考えられる[20]。ただし、入射光の多くは QD で吸収されるため、QDSSC では上記消滅過程のうち逆電子移動過程が支配的であると考えられる。

ここで、 $\text{TiO}_2$  内のキャリア密度  $n$  と開放電圧  $V_{oc}$  は以下の式で関係付けられる。

$$V_{oc} = \frac{E_{Fn} - E_{F0}}{e} = \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{n}{n_0} \right) \quad (4-10)$$

$E_{Fn}$  は  $\text{TiO}_2$  の擬フェルミ準位、 $E_{F0}$  は暗下でのフェルミ準位(=酸化還元準位  $E_{redox}$ )である。 $n$  と  $n_0$  はそれぞれの準位に対するキャリア密度である。式(4-10)を時間  $t$  で微分し、得られた式を式(4-9)に代入する。最終的に電子寿命  $\tau$  は以下のように表わされる[21, 22]。

$$\tau = -\frac{kT}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (4-11)$$

下図 4.9 に示されるように、光照射された太陽電池は開放状態にあるため、QD から  $\text{TiO}_2$  に注入された電子が蓄積され  $\text{TiO}_2$  の  $E_F$  が上昇する。その後、照射された光を切ると、 $\text{TiO}_2$  に蓄積された電子は、外部回路へ移動できないため、QD の HOMO 準位又は電解質の Redox 準位等に戻る。これにより、 $\text{TiO}_2$  内の励起電子密度が減少し、 $E_F$  が下降する。定常状態となるまで時間が経過すると、 $\text{TiO}_2$  の  $E_F$  と電解質の Redox 準位は一致する。そのため、太陽電池セルの  $V_{oc}$  は時間的に減衰する。上式(4-11)に示されるように、時間減衰する  $V_{oc}$  の微係数を求め、これに基づき電子寿命  $\tau$  を算出することができる。

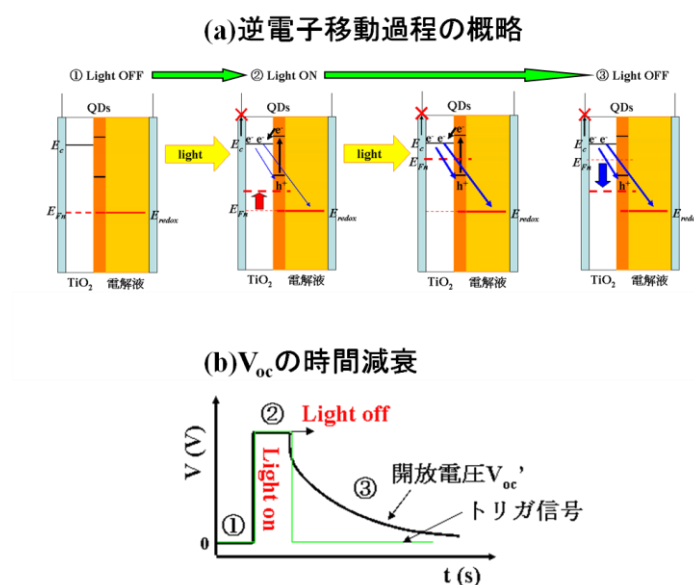


図 4.9 逆電子移動過程と  $V_{oc}$  の減衰

次に、本研究で行った OCVD の測定系について、図 4.10 を用いて説明する。OCVD の測定系は、光源、オシロスコープ、ファンクションジェネレータを含む。太陽電池セルを開放状態でオシロスコープに接続した後、ファンクションジェネレータで生成された矩形波と同期した断続光を入射させた。ファンクションジェネレータからオシロスコープへは、矩形波信号をトリガー信号として入力し、入射光が切れてから次に光が入射されるまでの太陽電池セルの開放電圧の変化を観測した。光源として、波長 405 nm (3.06 eV) 半導体レーザーダイオードを使用した。この波長を選択した理由は、 $E_g=3.20\text{eV}$  である  $\text{TiO}_2$  は当該光を吸収せず、CdSe-QD のみ励起させるためである。光源の光強度は 70 mW に調節した。測定により得られた  $V_{oc}$  の減衰成分を時間微分し、式(4-33)から  $\text{TiO}_2$  内の電子寿命  $\tau$  を算出した。

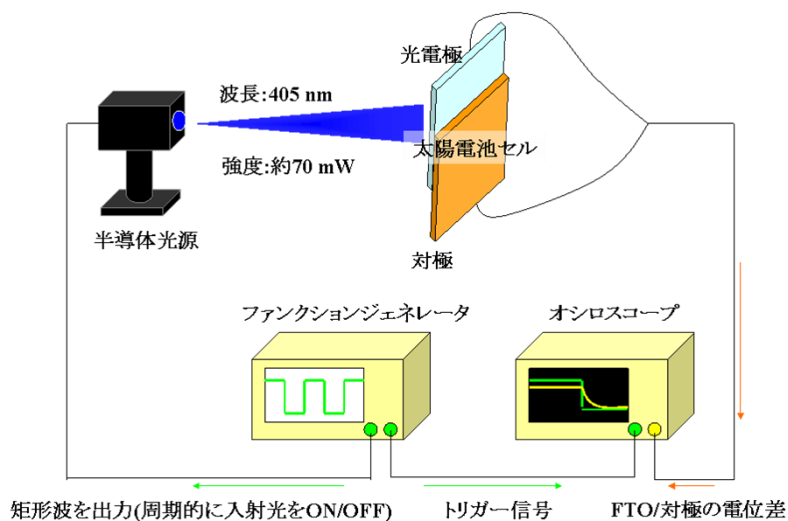


図 4.10 本研究で用いた OCVD 測定装置系の概略図

【参考文献】

- [1] キittel固体物理学入門上第8版 2011 丸善出版株式会社 Charles Kittel
- [2] X線構造解析, 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎, 北田 正弘, 堂山 昌男, 小川 恵一, 1998, 株式会社内田老鶴圃
- [3] A. Rosencwaig, Phys. Today 28, 23 (1975).
- [4] 光音響分光法とその応用-PAS, 沢田嗣郎, 1982, 学会出版センター
- [5] J.J. Prias-Barragan et al, J. Cryst. Growth 286, 279 (2006).
- [6] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80, 4403 (1984).
- [7] Y. Kayanuma, Phys. Rev. B 38, 9797 (1988).
- [8] P.E. Lippens et al, Phys. Rev. B 39, 935 (1989).
- [9] Y. Wang et al, Phys. Rev. B 42, 7253 (1990).
- [10] 発光の物理, 小林 洋志, 2000, 株式会社朝倉書店
- [11] Y. Lei et al, Appl. Phys. Lett. 78, 1125 (2001).
- [12] J. Nowotny et al, J. Phys. Chem. B 110, 18492 (2006).
- [13] K. Iijima et al, J. Lumin. 128, 911 (2008).
- [14] B.P UBERUAGA et al, J. Phys.: Cond. Mat. 23, 435004 (2011).
- [15] B. Choudhury et al, Physica E 56, 364 (2014).
- [16] 結晶, 砂川 一郎, 2003, 共立出版株式会社
- [17] 物性論, 黒沢 達美, 2008, 株式会社裳華房
- [18] 太陽電池の基礎と応用, 菅原 和士, 2012, 株式会社朝倉書店
- [19] L. Han and N. Koide, Oyo Buturi 75, 982 (2006).
- [20] F.F. Santiago et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 9083 (2011).
- [21] A. Zaban et al, Chem. Phys. Chem. 4, 859 (2003).
- [22] Z. Liu et al, Appl. Phys. Lett. 96, 233107 (2010).

## 第五章 酸化チタンナノチューブの作製と評価

### 5-1 総論

一般に高品質な特性を装置、デバイスで実現させるにあたり、その材料物質の作製過程で混入される欠陥を制御することが工業上、大変重要なファクターとなっている[1]。現代エレクトロニクスの中核基盤である Si 半導体素子やレーザー、LED 素子の発展も、欠陥制御に関する研究開発の成果に依るところが大きい。

本研究で NT-TiO<sub>2</sub> の作製に用いた LPD 法は、陽極酸化法、ゾルゲル法等の他の作製方法に比べて比較的新しい作製方法である。そのため、作製される NT-TiO<sub>2</sub> の欠陥特性に関する研究報告が少なく、欠陥制御に係わる技術的アプローチが確立されているとは言い難い状況である。

ここで、作製された物質に導入される欠陥密度や種類は、当該物質の結晶成長過程と大きな関係があると考えられる[1]。結晶成長が起こるためには、これを誘起する駆動力が必要である。熱力学的な考察から、この駆動力は、成長対象の物質と、その周囲に存在する環境相との間の化学ポテンシャルの差  $\Delta\mu$  に基づくものと考えられている[1]。化学ポテンシャルの差  $\Delta\mu$  は、物質の温度差と濃度差に依存するため、結晶成長は、熱輸送と物質輸送の主に 2 つの輸送過程がカップルされて生じる。化学ポテンシャルの差の大小によって、この 2 つの輸送過程に質的・量的な違いが生じ、結晶成長速度に変化が生じる。成長速度によって、界面の状態(表面がラフかスムーズか)が異なり、その後の成長機構に大きな影響を及ぼす。また、成長過程の途中で、結晶と環境相との界面の温度・濃度条件に変化が起これば、それまでの成長速度とは異なる速度で結晶が成長し、界面の形態に不安定性が生じる。

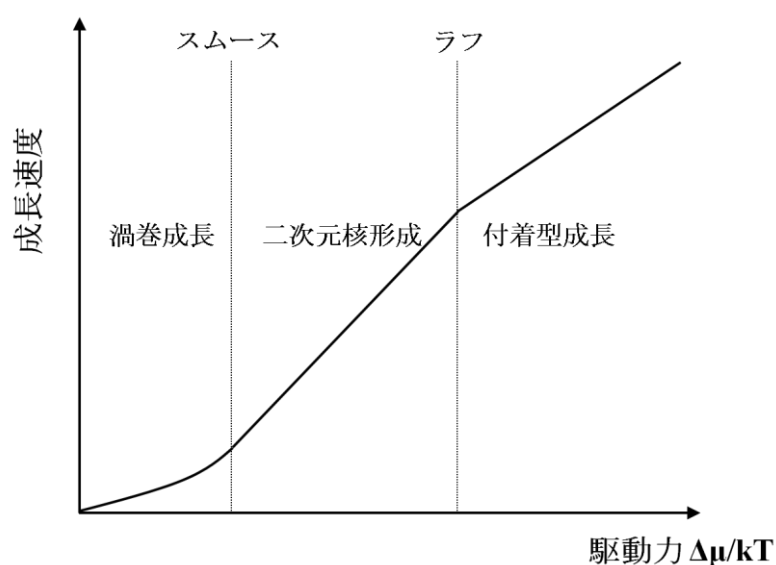


図 5.1 結晶成長の駆動力と成長速度

これらすべての現象が総合的に重なり合い、結晶に導入される欠陥密度や種類等の違いが生じる。すなわち、結晶成長過程で起こる個々の現象に影響を及ぼす科学的因子を検証し、それらをコントロール可能な技術的手段を探究することで、結晶内に導入される欠陥制御が可能となると考えられる。特に、成長過程での界面の形態安定化が図られ、結晶構成原子の規則正しい配列が可能な成長速度で結晶成長を行うため、結晶と環境相との温度、濃度の制御が重要と考えられる。

本研究に係る LPD 法では、環境相として液体相が用いられる。従って、 $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度、溶質(Ti 源)の濃度について着目し、これらに関する種々の条件を設け NT- $\text{TiO}_2$  を作製した。作製条件は、下記の通りである。最終的に、下記条件により作製された NT- $\text{TiO}_2$  の欠陥特性、NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDSSC の光電変換特性への影響について考察を行った。

1.  $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度条件の変化。
2.  $\text{TiO}_2$  成長溶液に含まれる  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度条件の変化(溶液中の Ti イオンの濃度変化)。

また、上記 1, 2 における最適条件の溶液において、 $\text{TiO}_2$  成長の経時変化を確認するため、更に以下の条件で NT- $\text{TiO}_2$  作製を行った。

3.  $\text{TiO}_2$  成長溶液への基板浸漬時間条件の変化。

次節以降で、上記各条件で作製した場合の実験結果及び考察を詳述する。

## 5-2 TiO<sub>2</sub> 成長溶液の温度条件の変化

TiO<sub>2</sub> 成長溶液の温度を変化させ、NT-TiO<sub>2</sub> の作製を行った。

本実験では、成長溶液の温度を、5°C, 10°C, 30°C, 50°C の4種類とした。

なお、その他の作製条件は下記の通りである。

- TiO<sub>2</sub> 成長溶液への浸漬時間：3 h
- AHFT(Ti イオンを含む錯体)の濃度：0.07 M
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度：0.5 M

以下、NT-TiO<sub>2</sub> 電極のみの測定結果、及びこれを含む CdSe-QDSSC の測定結果について説明する。

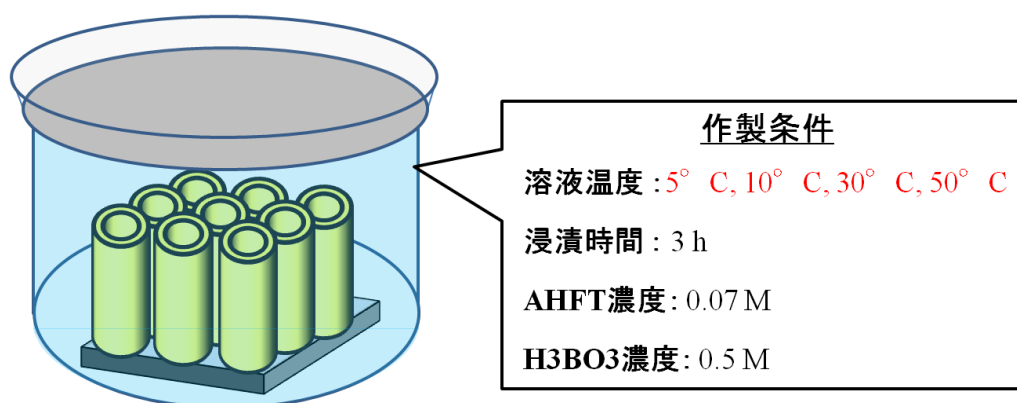


図 5.2 本実験で作製する試料の作製条件

## 5-2-1 NT-TiO<sub>2</sub> 電極に関する測定結果と考察

### 5-2-1-1 作製試料の SEM 像

下図 5.3 に上記条件で作製した各 NT-TiO<sub>2</sub> 試料の SEM 像を示す。また、図 5.4 及び表 5.1 に、得られた SEM イメージから測った NT の直径及び表面粗さ計(DEKTAK)により測定した NT の長さ(高さ)を示す。

図 5.3, 5.4 及び表 5.1 に示すように、5°C (図 5.3a) と 10°C (図 5.3b) の試料において、NT の長さ、直径はほぼ等しく、また表面形態も共に平滑な状態であるなど、非常に近い状態であることが確認された。それに対して、30°C (図 5.3c) の試料では、NT の直径が 5°C, 10°C の試料に比べて太く、また表面もこれらに比べて凹凸が増えた様子が確認された。更に、50°C (図 5.2d) の試料では、上記 3 つの試料に比べて、長さ、直径が大きく増加すると共に、表面に微小な粒状の凹凸物が形成されている様子が確認された。このような違いは、成長溶液の温度により TiO<sub>2</sub> の吸着(成長)速度が変化したことが大きな原因と考えられる。

ここで、高温で作製した試料 (30°C、50°C) の表面に、低温で作製した試料 (5°C、10°C) にはない微小の凹凸が生じた原因を考察する。主に以下の 2 つの要因が考えられる。

1. 高温の場合、構造的に不規則な状態で TiO<sub>2</sub> の吸着がされ、新しく吸着される TiO<sub>2</sub> が平坦な状態で吸着されにくい状態であったと考えられる。その結果、吸着層内部に格子不整合による歪みが生じ、これが表面に島状の微小な凹凸形状として現れた。
2. 高温の試料では、時間が経つにつれ成長溶液が白濁した。白濁の原因は、溶液内の温度が高い状態であったため、溶液中で TiO<sub>2</sub> の生成反応が起こり、TiO<sub>2</sub> 微粒子が形成されたためであると考えられる。この TiO<sub>2</sub> 微粒子が、NT に二次粒子的に吸着し、表面の凹凸形状となって現れた。

いずれの要因であっても、高温の試料では、低温で作製したものに比べて、内部又は表面の原子配列が極めて不規則であることが予想され、多くの欠陥が生じている可能性が高いと示唆される。

そこで、各試料に含まれる欠陥の状態を確認するため、XRD、PA 及び PL 測定を行った。結果を次節以降に示す。



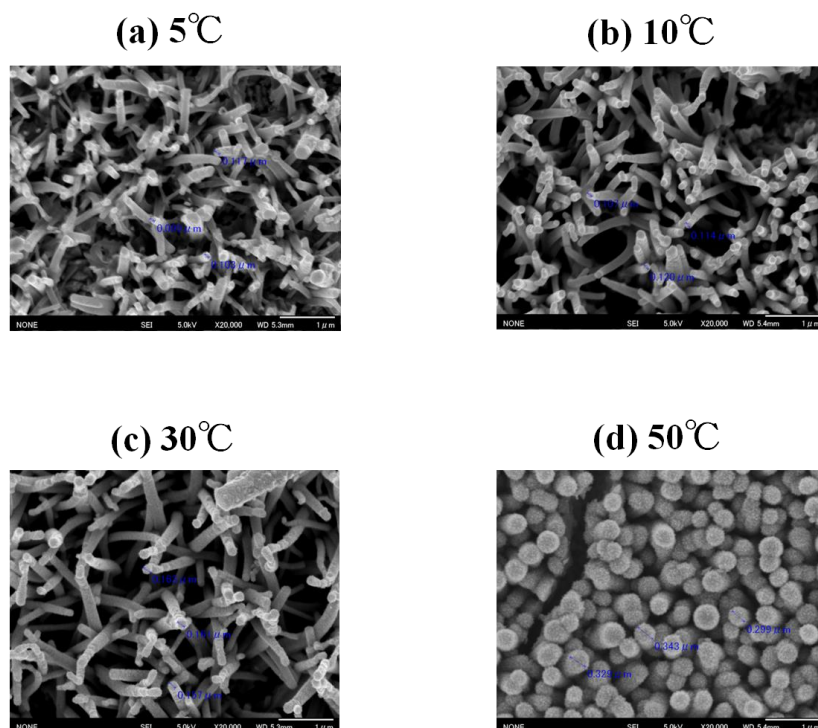


図 5.3 各温度で作製した試料の SEM 像

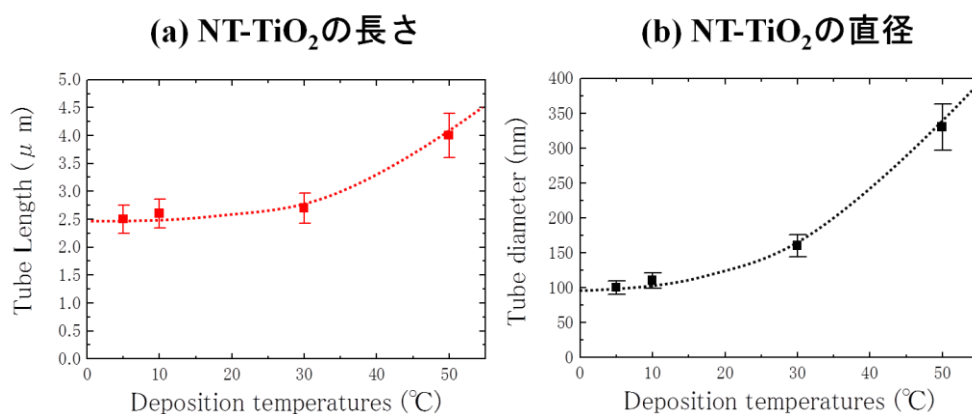


図 5.4 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の長さ と 直径

表 5.1 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の長さ と 直径

成長溶液の温度	NT の長さ(μm)	NT の直径(nm)
5°C	2.5	100
10°C	2.6	120
30°C	2.7	160
50°C	4.0	320

### 5-2-1-2 XRD 測定の結果

下図 5.5(a)は、今回測定を行ったスキャン範囲( $20^{\circ}$  -  $60^{\circ}$ )での全 XRD ペクトルである。また、図 5.5(b)は、図 5.5(a)で示される XRD スペクトルのうち、 $\text{TiO}_2(101)$ 面のみを抜き出したものである。更に、表 5.2 は、 $\text{TiO}_2(101)$ 面の XRD 強度の半値幅である。

まず、回折ピークが現れた角度から、いずれの温度で作製した試料も、アナターゼ構造の  $\text{TiO}_2$  であることが確認された。

次に、図 5.5 及び表 5.2 に示すように、成長溶液の温度を高めた試料ほど、 $\text{TiO}_2(101)$ 面の半値幅が大きくなることが確認された。このことから、 $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度が高いほど、NT の結晶性が低下することが示唆された。この結果は、前節の SEM 像における NT の表面形態の違いに基づく考察とも符合する。ここで、 $5^{\circ}\text{C}$  及び  $10^{\circ}\text{C}$  の低温試料と、 $30^{\circ}\text{C}$  及び  $50^{\circ}\text{C}$  の高温試料とで、半値幅の値に大きな開きが生じている。すなわち、高品質な NT- $\text{TiO}_2$  電極の作製においては、成長溶液の温度をなるべく低温にすることが好ましいと考えられる。低温で試料を作製した場合、 $\text{TiO}_2$  の吸着速度が適度に遅くなり表面上でのエピタキシャルな成長が可能であると考えられる。それにより、結晶性の高い試料を作製することができたと考えられる。これに対し、成長溶液が白濁するほど高温とした場合(例えば、 $50^{\circ}\text{C}$  の場合)、溶液中で既に生成された  $\text{TiO}_2$  微粒子の吸着で、規則正しい  $\text{TiO}_2$  配列が阻害され結晶性の低下に繋がった可能性も考えられる。

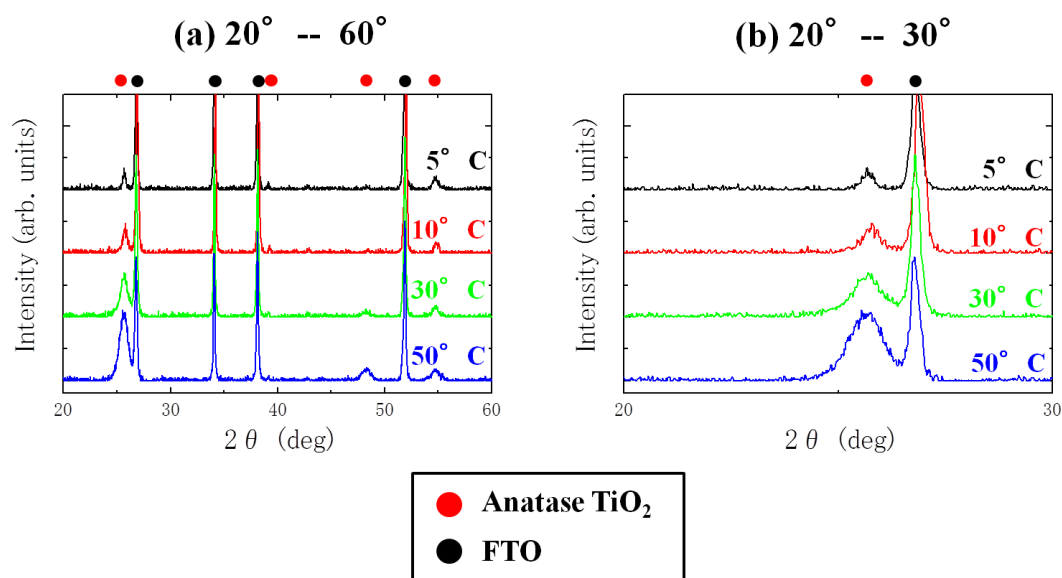


図 5.5 成長温度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  の XRD スペクトル

**表 5.2** (101)面回折ピークから求めた半値幅

成長溶液の温度	FWHM (deg)
5°C	0.3
10°C	0.4
30°C	0.8
50°C	0.9

### 5-2-1-3 PA 測定の結果

下図 5.6 は、本実験により得られた各試料の PA スペクトルである。また、表 5.3 は、各試料における、上記式(2-7)に示したアーバック則に基づく指数関数的傾き  $\sigma$  の値を示す。本測定では、入射光の変調周波数を 233 Hz とした。

いずれの試料も、およそ 3.1 eV～3.2 eV から高エネルギー側で光吸収が増加し、約 3.4 eV でその増加率が減少するスペクトルが確認された。また、光吸収端の裾と考えられる 3.1 eV～3.4 eV にかけてのスペクトルの形状もほぼ同様であった。表 5.3 に示すように、当該領域での PA 強度の変化に基づき  $\sigma$  を算出したところ、多少の増減はあるものの、いずれの試料もほぼ同じ値であった。上記「第二章 原理」で述べたように、傾き  $\sigma$  には、測定物質の欠陥、不純物及び結晶の乱れ(disorder)、更には励起子-フォノン相互作用等の情報が反映されるものと考えられている。そのため、前々節で示した SEM 像や前節で示した XRD 測定の結果から、欠陥や disorder に関する特性は、各試料で大きく異なると考えられ、これが傾き  $\sigma$  に反映されてもよいはずである。一方で、過去の研究報告において、室温での測定のように試料の環境温度が高温の場合では、欠陥や結晶の乱れ(disorder)に比べて、励起子-フォノン相互作用に関する情報が強く反映されることが示されている[2-5]。これと本実験での PA 測定の結果とを照らし合わせると、各試料において傾き  $\sigma$  の値に大きな変化がないことから、励起子-フォノン相互作用に関して変化が少なく、これが PA スペクトルに反映された可能性が示唆される。すなわち、成長溶液の温度を変化させても、生成された TiO<sub>2</sub> の励起子-フォノン相互作用に関しては、影響が少ないことが示唆される。

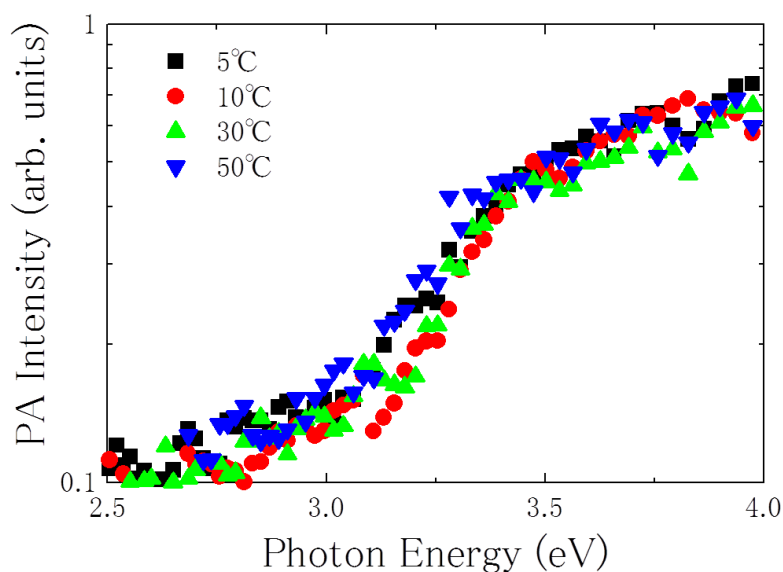


図 5.6 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の PA スペクトル

表 5.3 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の  $\sigma$

成長溶液の温度	指数関数的傾き $\sigma$
5°C	0.06
10°C	0.07
30°C	0.06
50°C	0.04

次に、PA 強度が試料の光吸収係数に比例するとの仮定の下、作製された試料が直接遷移であるか間接遷移であるかを確認するため、上記(2-6)式に基づき計算された値 $(Ph\nu)^2$  (P: PA 強度)を入射光子エネルギーに関してプロットした。そのグラフを下図 5.7 に示す。

図 5.7 に示されるように、いずれの試料に関しても、従来報告されているアナターゼ TiO<sub>2</sub> の  $E_g$  である 3.2 eV 近傍から直線的に立ち上がるグラフが得られた。このことから、本実験で作製された NT-TiO<sub>2</sub> 試料は、いずれも直接遷移型であり、成長溶液の温度によって光遷移型に違いがないことが確認された。

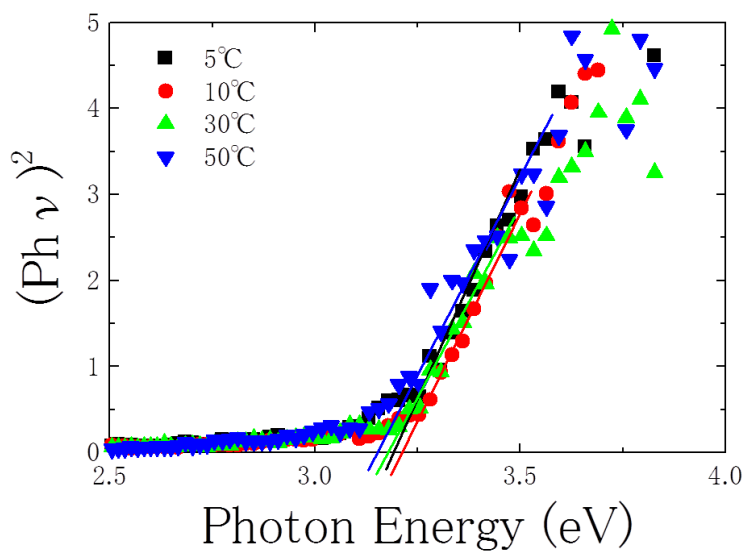


図 5.7 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> のタウツプロット

#### 5-2-1-4 PL 測定の結果

下図 5.8 は、本実験により得られた各試料の PL スペクトルである。また、表 5.4 は、過去の報告で欠陥等に基づく発光であることが示唆された各エネルギーでの PL 強度と、バンド間遷移である 3.2 eV での PL 強度との比を示す。

図 5.8 を参照すると、3.2 eV 以下のエネルギー領域(すなわち、バンドギャップ内に形成されたエネルギーレベルからの再結合に基づく発光)において、低温試料 (5°C、10°C) の PL スペクトルは、3.2 eV 近傍のバンド間発光強度を最大値とし、低エネルギー側の PL 強度がそれより大幅に少ないという分布を示した。PL スペクトルの推移についても、両者がほぼ重なり合った状態であった。その一方で、高温試料 (30°C、50°C) の PL スペクトルを参照すると、3.1 eV~2.8 eV 及び 2.7 eV~2.5 eV にかけてブロードで大きな発光成分が観測された。第二章で述べた(2-9)式より、PL 強度は、キャリア密度に比例するという関係を有することから、高温試料では、低温試料に比べて欠陥にトラップされたキャリア密度が多いことが考えられる。また、高温試料において欠陥密度が多いと予想した SEM 観察や XRD 測定の結果とも対応する。

次に、表 5.4 を参照すると、浅い準位(例えば 3.1 eV)での 50°C と 5°C との PL 強度比の差は 0.18(=0.76-0.58)であるのに対し、深い準位(例えば 2.5 eV)での 50°C と 5°C との PL 強度比の差は 0.08(=0.33-0.25)であった。本実験の結果から、TiO<sub>2</sub> 成長溶液の温度を変化させて試料を作製することにより、2.5 eV 近傍の深い準位の他、3.0 eV 近傍の浅い準位に係わる欠陥形成にも大きく作用することが示唆される。

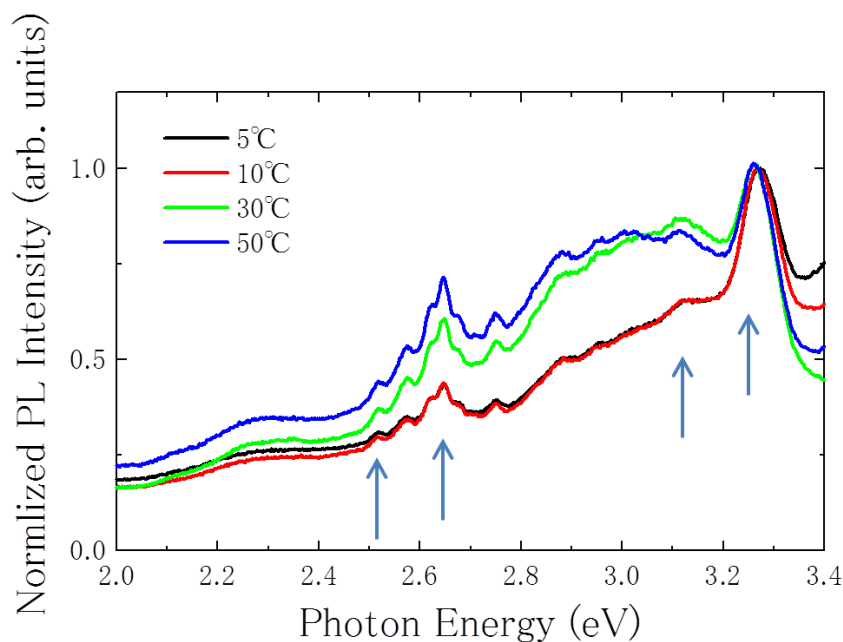


図 5.8 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の PL スペクトル

表 5.4 各発光エネルギーの PL 強度と 3.2 eV の PL 強度との比

溶液温度	3.1 eV	2.6 eV	2.5 eV
5°C	0.58	0.38	0.25
10°C	0.61	0.38	0.25
30°C	0.70	0.52	0.31
50°C	0.76	0.52	0.33

ここで、TiO<sub>2</sub> に形成される代表的な点欠陥として、酸素空孔、チタン空孔、格子間チタン原子が挙げられる。これらの欠陥にトラップされたキャリアは、バンドギャップ内に形成されるエネルギー状態を持つ[6]。また、格子の電荷分布の変化や歪み場によりトラップされた励起子(自己束縛励起子)も、バンドギャップ内にエネルギー状態を持つ[7, 8]。過去の研究報告[6, 9, 10]によれば、上記点欠陥にトラップされたキャリア及び自己束縛励起子の伝導帯又は価電子帯に対するエネルギーは、おおよそ下記表の通りである。

表 5.5 欠陥等にトラップされたキャリアのエネルギー[6, 9, 10]

トラップ要因	エネルギー [eV]
酸素空孔(F 中心)	2.6
酸素空孔(F <sup>+</sup> 中心)	2.1
格子間チタン原子	1.7
自己束縛励起子	2.9

上記の F 中心は電子が 2 つトラップされた状態、F<sup>+</sup>中心は電子が 1 つトラップされた状態を指す。これと、本実験によって得られた PL スペクトルとを比較すると、2.7 eV～2.5 eV の発光成分は、酸素空孔(F<sup>+</sup>中心)にトラップされたキャリアの再結合に対応することが示唆される。このことから、成長溶液の温度を高めると TiO<sub>2</sub> 内に酸素空孔を含む欠陥が増えキャリアがトラップされ易い状況が生じていることが推察される。また、3.1 eV～2.8 eV の発光成分は、自己束縛励起子の再結合に対応することが示唆される。成長溶液の温度が高い試料において、当該 PL 強度が増加していることから、TiO<sub>2</sub> の吸着速度が速いすぎることによって原子配列の乱れや欠陥が多く導入され、これがキャリアトラップを誘起するような局所的な格子歪みを生成した可能性が考えられる。

なお、次節以降において詳述するが、2.7 eV～2.5 eV 等の深い準位にキャリアがトラップされた場合、再励起のために、室温での熱エネルギーを大きく超えるエネルギーが必要なため、多くの場合再結合によって消滅すると考えられる。これに対し、3.1 eV～2.8 eV 等の

浅い準位にキャリアがトラップされた場合、上記深いトラップキャリアに比べて、室温下で熱励起される確率が高い状態にあると考えられる。そのため、浅い準位にトラップされたキャリアに関しては、 $\text{TiO}_2$  の伝導帯に存在するキャリアと同様、再結合確率が低い状態で物質内を輸送される可能性が高いと予想される。従って、上記のようなトラップ特性を持つ NT- $\text{TiO}_2$  電極を用いた QDSSC において、深いトラップ準位と浅いトラップ準位が、キャリアの移動や再結合過程に大きな影響を与え、光電変換特性に大きく反映されるものと考えられる。



## 5-2-2 NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の測定結果と考察

### 5-2-2-1 PA 測定

下図 5.9 は、成長溶液の温度を変えて作製した NT-TiO<sub>2</sub> に、増感剤として機能する CdSe-QD を吸着した状態の光電極に関する PA スペクトルである。本測定では、入射光の変調周波数を 33 Hz とした。CdSe-QD の吸着時間は 6 h である

前節で示したように、成長温度を変化させた場合、作製された NT-TiO<sub>2</sub> の表面形態は大きく変化することが確認された。CdSe-QD は、NT-TiO<sub>2</sub> の表面に化学吸着されるため、基板の状態(表面の状態)によって、吸着速度や QD の粒径、質が異なる可能性がある。PA 測定により吸着された CdSe-QD の状態を観測した。

まず、PA スペクトルより、吸着された CdSe に量子サイズ効果が生じているか否かを確認した。バルク状態の CdSe の  $E_g$  は 1.7 eV である[11]ので、PA スペクトルにより得られたギャップ  $E_1$  の値がこれより高い場合、量子サイズ効果が生じていると推測できる。ここで、各試料の  $E_1$  の値は、PA スペクトルの肩の位置と推定した[11, 12]。本測定の結果、いずれの試料の  $E_1$  も、1.7 eV より高く、量子サイズ効果の発現が確認された。

また、これにより得られた  $E_1$  の値を式(2-11)に代入し、CdSe-QD の粒径を求めた。求めた値を表 5.6 に示す。図 5.9 及び表 5.6 より、いずれの試料も PA スペクトルの肩の位置が 2.0 eV で、ほぼ等しいことが確認された。これより、CdSe-QD の粒径についても 7.6 nm でほぼ等しい。更に、 $E_1$  より低エネルギー側の光吸収の裾での傾きも、目視においてほぼ同様であることが確認された。従って、本実験で得られた CdSe-QD は、NT-TiO<sub>2</sub> 基板の状態に関らず同様の状態であることが推察される。

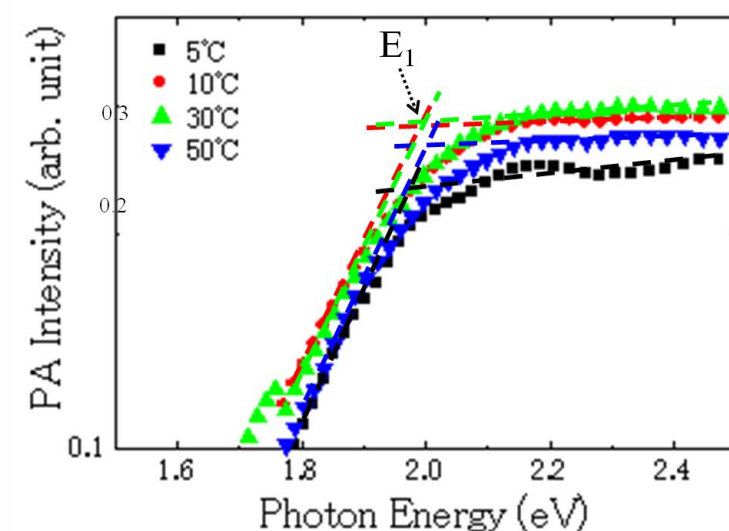


図 5.9 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> に CdSe が吸着された  
光電極の PL スペクトル

**表 5.6** 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> に吸着された CdSe-QD の E<sub>1</sub> と粒径

NT 成長温度 ( °C )	E <sub>1</sub> ( eV )	粒径 ( nm )
5	2.0	7.6
10	2.0	7.6
30	2.0	7.6
50	2.0	7.6

### 5-2-2-2 J-V 測定

下図 5.10 は、成長溶液の温度を変えて作製した NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の J-V グラフである。増感剤は CdSe-QD であり、吸着時間は 6 h である。また、表 5.6 に、J-V 測定により得られた各試料の光電変換パラメータの値を示す。なお、下記の「低温、高温、5°C、10°C・・・」のような温度に関する表記パラメータは、NT-TiO<sub>2</sub> の成長温度を示すものである。また、QDSSC に含まれる NT-TiO<sub>2</sub> の成長温度の表記によって、各 QDSSC 試料の識別を行っている。

図 5.10 及び表 5.7 に示されるように、低温で作製した試料(5°C, 10°C)の  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF の各光電変換パラメータが、低温で作製した試料(30°C, 50°C)のそれより高く、その結果、光電変換効率も、低温の試料が高温の試料に比べて 1% 以上高い値を示した。低温で作製した試料の光電変換パラメータは、いずれも非常に近い値であったが、10°C で作製した試料の  $J_{sc}$  及び FF が、5°C で作製した試料より僅かに高く、実験を行った試料の中での光電変換効率に関して最高値を示した。それに対し、10°C から成長温度を高める程、全ての光電変換パラメータが急激に減少し、光電変換効率が大きく低下することが確認された。その結果、実験を行った試料の中で 50°C のものが最小値を示した。

特に、低温の試料と高温の試料とでは、並列抵抗  $R_{sh}$  の値に大きな違いが現れた。QDSSC では、 $R_{sh}$  が高い程、TiO<sub>2</sub> から QD 又は電解質への逆電子移動確率が低く、逆に  $R_{sh}$  が低い程、逆電子移動確率が高いと考えられている[13, 14]。高温試料の  $R_{sh}$  は、低温試料のそれと比べて 50%~60% 程度低下しており、逆電子移動確率が非常に高いことが示唆される。この原因として、上記 XRD、PL 測定の結果等から示されるように、10°C を超えて成長温度を高めると、NT-TiO<sub>2</sub> 内の欠陥密度が増え、これにより QD から注入された励起電子のトラップ確率が増加する傾向にある。その結果、高温試料の場合、逆電子移動が促進されたと考えられる。また、並列抵抗  $R_{sh}$  特性の悪化から、高温試料の FF が、低温試料に比べて低下したと考えられる。

更に、高温試料の  $V_{oc}$  が低温試料より大幅に低いことは次のように説明できると考える。第四章で述べた式(4-10)から、QDSSC の  $V_{oc}$  は、TiO<sub>2</sub> の伝導帯に存在するキャリア密度  $n$  に依存する。すなわち、逆電子移動確率が増え TiO<sub>2</sub> の伝導帯のキャリア寿命が短くなると、キャリア密度が少ない状態が生じ、これにより  $V_{oc}$  が低下する。このような状況と本実験での結果とを照らし合わせると、高温試料での高い逆電子移動確率から、低温試料に比べて  $V_{oc}$  が低下したと考えられる。加えて、高温試料では、逆電子移動確率が高いために QD から注入された励起電子の損失が大きく、電子を外部回路に抽出する効率が低下していることが示唆される。これが、高温試料の  $J_{sc}$  の低下の大きな要因であると考えられる。

なお、直列抵抗  $R_s$  の値は、多少の増減はあるものの、他の光電変換パラメータとは異なり、いずれの試料において近い値であった。TiO<sub>2</sub> 内に欠陥が増えれば、その内部を輸送

するキャリアへの散乱確率も増えると考えられるため、これらの情報を含む  $R_s$  の値にも影響が生じると考えられる。しかしながら、PL 測定の結果で示されたように、高温試料では浅いトラップ準位が増加している。そのため、浅い欠陥準位の増加により励起電子が輸送され易い状況が生じ、これが、欠陥に基づく散乱確率の増加を相殺したと推察される。その結果、欠陥特性の異なる試料に関らず、見掛け上  $R_s$  に変化がない状況が生じたと推察される。これについては、試料内の移動度測定など、他の測定手段を組み合わせる更なる解析を行う必要があると考える。

このように、低温の試料と高温の試料とでは、 $\text{TiO}_2$  からの逆電子移動過程の違いが、光電変換特性に大きな影響を与えたと考えられる。更に詳細な解析を進めるため、過渡開放電圧測定 OCVD の測定を行った。結果を次項で述べる。

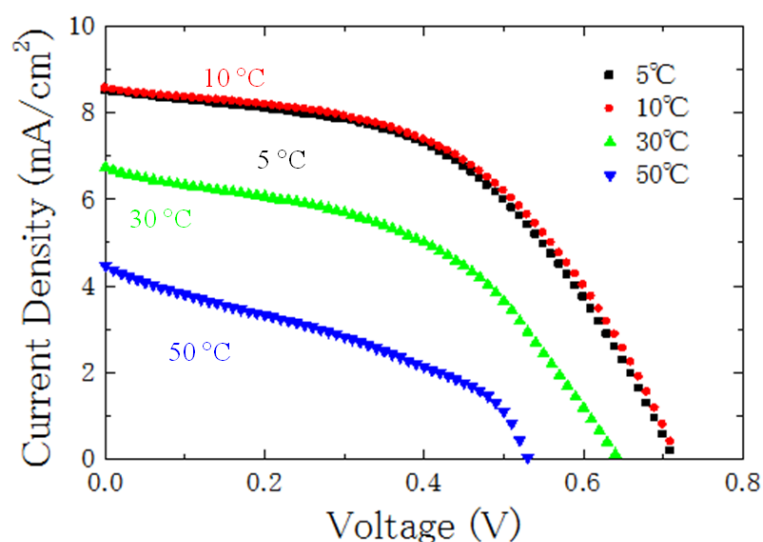


図 5.10 成長温度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDCCS の J-V グラフ

表 5.7 成長温度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDCCS の光電変換パラメータ

溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$R_{sh}$ ( $10^3 \Omega \text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega \text{cm}^2$ )
5	8.5	0.72	0.50	3.0	0.41	30
10	8.6	0.72	0.51	3.1	0.40	30
30	6.7	0.64	0.47	2.0	0.19	50
50	4.5	0.53	0.37	0.87	0.13	40

### 5-2-2-3 OCVD 測定

下図 5.11 は、成長溶液の温度を変えて作製した NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の OCVD 測定の結果を示すグラフである。ここで、各時間での  $V_{oc}$  の値は、試料への入射光遮断時(横軸 0 の時間)の  $V_{oc}$  の値で規格化されている。

図 5.11 に示されるように、10°C の試料における  $V_{oc}$  の減衰が最も緩やかであることが確認された。これに対して、5°C の試料における  $V_{oc}$  の減衰は、10°C の試料に比べて速く、30°C の試料、50°C の試料の順で  $V_{oc}$  の減衰が更に速まることが確認された。

5°C の試料において 10°C の試料より  $V_{oc}$  の減衰が速い原因は、成長溶液の温度が低く、結晶格子の形成過程において僅かな不整合が起これ、PL 測定でも観測されない微量の欠陥が形成されたことなどが考えられる。これが電子のトラップ確率及び  $V_{oc}$  の減衰速度の増加を招いたと考えられる。

これに対して、30°C の試料及び 50°C の試料における  $V_{oc}$  の減衰が速い原因は、上述の測定結果にて示されたように、10°C の試料より欠陥密度が増加したことが挙げられる。特に、逆電子移動確率を増加させるよう作用する欠陥密度が増加していることが示唆される。これにより、電子トラップ確率と  $V_{oc}$  の減衰速度の大幅な増加を招いたと考えられる。

ここで、得られた  $V_{oc}$  の時間変化から、第四章で述べた式(4-11)に基づき、各 NT-TiO<sub>2</sub> における電子寿命  $\tau$  を算出した。その一例として、 $V_{oc} = 0.5$  V での各試料の電子寿命を表 5.7 に示した。高温試料の電子寿命は、低温試料のそれと比べておよそ 1 桁少ない。このことから、高温試料において、QD から注入された励起電子の消滅確率が極めて大きいことが確認された。

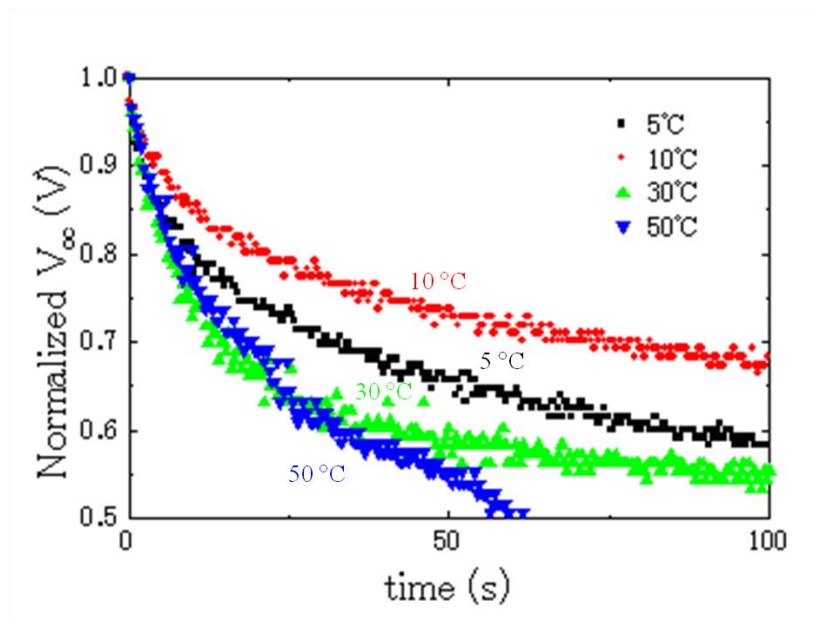


図 5.11 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDCCS の OCVD グラフ

表 5.8 成長温度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の電子寿命

成長温度 (°C)	電子寿命 $\tau$ ( s )
5	10
10	20
30	3.0
50	1.0

### 5-2-3 まとめ

温度の異なる成長溶液を用いて NT-TiO<sub>2</sub> を作製し、SEM、XRD、PL 測定等の結果から、主に各 NT-TiO<sub>2</sub> の結晶性、欠陥特性について考察を行った。また、これら NT-TiO<sub>2</sub> に CdSe-QD を吸着した光電極を含む QDSSC について J-V、OCVD 測定を行い、光電変換特性について評価を行った

XRD の結果から、高温で作製した NT-TiO<sub>2</sub> の結晶性が、低温の試料に比べて低いことが示唆された。加えて、PL の結果から、高温の試料において、欠陥に基づく発光と考えられる PL 成分が低温の試料に比べて多いことが確認された。この原因として、高温で NT-TiO<sub>2</sub> を作製する場合、TiO<sub>2</sub> の成長が速すぎ、結晶格子の規則正しい配列が完了していない状態で次々と TiO<sub>2</sub> が成長したため、結晶の乱れや欠陥が多く形成されたことが考えられる。

J-V 測定の結果から、10°C で作製した NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC が、光電変換効率において最も高い値を示した。この主な原因としては、10°C で作製した NT-TiO<sub>2</sub> で励起電子のトラップ確率が低く、QDSSC 内での逆電子移動が起こりにくい状況にあったことが挙げられる。これに関して OCVD 測定により詳細に解析を行ったところ、10°C の試料の V<sub>oc</sub> の減衰が最も緩やかであることが確認された。これに対して、30°C や 50°C といった高温で作製された試料では、V<sub>oc</sub> の減衰が非常に速いことが確認された。XRD や PL での測定結果で示されたように、欠陥へのキャリアトラップ確率が増え、それにより逆電子移動が促進されたものと考えられる。これが、光電変換特性を低下させる方向に作用したと考えられる。

### 5-3 成長溶液に含まれる $\text{H}_3\text{BO}_3$ の濃度条件の変化

$\text{TiO}_2$  成長溶液に含まれる  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を変化させ、NT- $\text{TiO}_2$  の作製を行った。

本実験では、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を、0.1 M, 0.5 M, 1.0 M の3種類とした。

なお、その他の作製条件は下記の通りである。

- $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度 :  $10^\circ\text{C}$
- $\text{TiO}_2$  成長溶液への浸漬時間 : 3 h
- AHFT(Ti イオンを含む錯体)の濃度 : 0.07 M

以下、NT- $\text{TiO}_2$  電極のみの測定結果、及びこれを含む CdSe-QDSSC の測定結果について説明する。

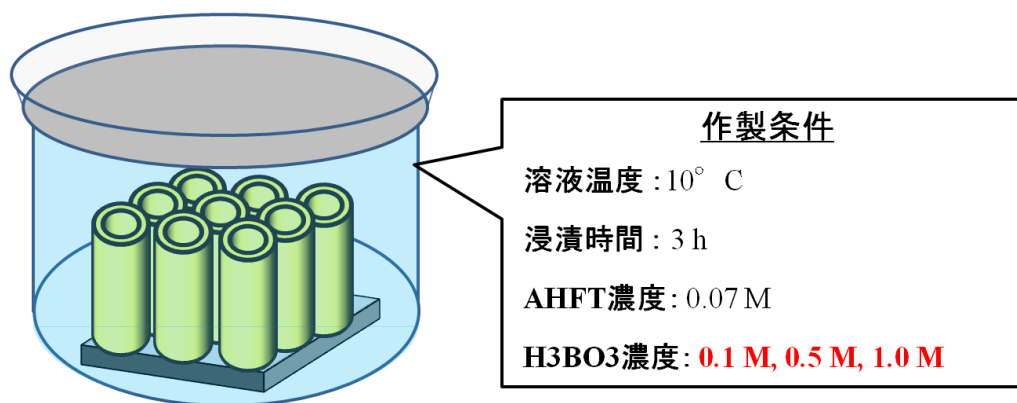


図 5.12 本実験で作製する試料の作製条件



### 5-3-1 NT-TiO<sub>2</sub> 電極に関する測定結果と考察

#### 5-3-1-1 作製試料の SEM 像

下図 5.13 に上記条件で作製した各 NT-TiO<sub>2</sub> 試料の SEM 像を示す。また、図 5.14 及び表 5.9 に、得られた SEM イメージから測った NT の直径及び表面粗さ計(DEKTAK)により測定した NT の長さ(高さ)を示す。

図 5.13 に示されるように、作製された試料を上面側から観察すると、いずれも平滑な表面が得られ、NT の直径もそれぞれ近い様子が窺える。H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度が最も高い 1.0 M の試料に関して、他の試料と比べて多少表面がラフであることが窺えるが、前節で述べた TiO<sub>2</sub> 成長溶液の温度を高温で作製した試料と比べれば、変化は少ない。

図 5.14 及び表 5.9 に、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度を变化させて作製した NT の長さ及び直径の変化を示す。図 5.14(a)に示されるように、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度を増加させる程、NT の長さが増加することが確認された。第三章で示した式(3-1)及び(3-2)の理論反応式のように、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度が増加することで TiO<sub>2</sub> の生成が増えたことが原因と考えられる。これに対して、図 5.14(b)に示されるように、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度を变化させても NT の直径に大きな違いが見られなかった。チューブ状に TiO<sub>2</sub> が成長する場合、径方向への成長が長さ方向への成長に比べて遅いことが示唆される。

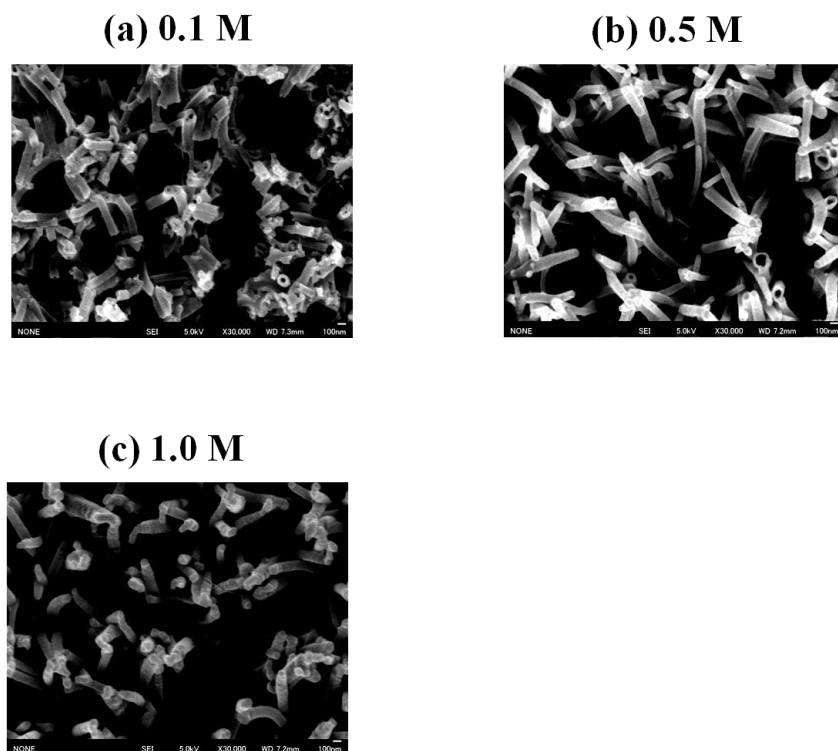


図 5.13 異なる H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 濃度で作製した試料の SEM 像

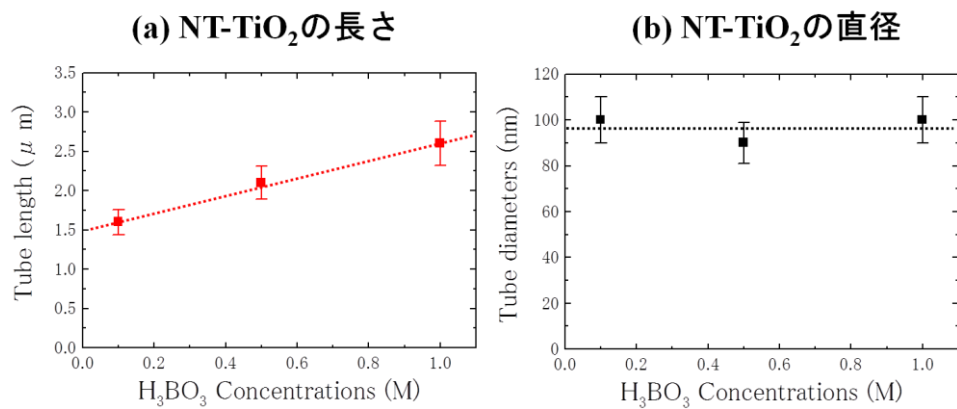


図 5.14  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の長さ と 直径

表 5.9  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の長さ と 直径

$\text{H}_3\text{BO}_3$ の濃度	NT の長さ( $\mu\text{m}$ )	NT の直径(nm)
0.1 M	1.6	100
0.5 M	2.1	90
1.0 M	2.6	100

5-3-1-2 XRD 測定の結果

下図 5.15(a)は、今回測定を行ったスキャン範囲( $20^{\circ}$  -  $60^{\circ}$ )での全 XRD ペクトルである。また、図 5.15(b)は、図 5.15(a)で示される XRD スペクトルのうち、 $\text{TiO}_2(101)$ 面のみを抜き出したものである。更に、表 5.9 は、 $\text{TiO}_2(101)$ 面の XRD 強度の半値幅である。

まず、回折ピークが現れた角度から、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を変化させて作製したいずれ試料も、アナターゼ構造の  $\text{TiO}_2$  であることが確認された。

次に、図 5.15 及び表 5.10 に示すように、各試料における  $\text{TiO}_2(101)$ 面の半値幅の値にはほとんど変化が見られなかった。このことから、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を変化させた場合、作製された NT- $\text{TiO}_2$  の結晶性への影響は少ないことが推察される。

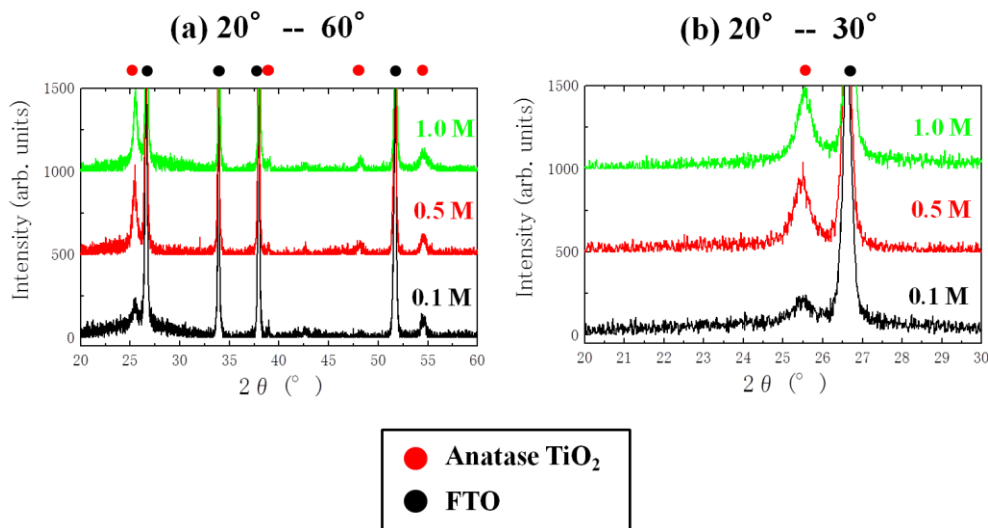


図 5.15  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  の XRD スペクトル

表 5.10 (101)面回折ピークから求めた半値幅

$\text{H}_3\text{BO}_3$ の濃度	FWHM (deg)
0.1 M	0.4
0.5 M	0.5
1.0 M	0.4

5-3-1-3 PA 測定の結果

下図 5.16 は、本実験により得られた各試料の PA スペクトルである。また、表 5.11 は、各試料における、上記式(2-7)に示したアーバック則に基づく指数関数的傾き  $\sigma$  の値を示す。本測定では、入射光の変調周波数を 233 Hz とした。

いずれの試料も、およそ 3.1 eV～3.2 eV より高エネルギー側で光吸収が増加した後、約 3.4 eV 近傍からその増加が緩やかになる(ほぼ飽和した状態となる)スペクトルが確認された。また、表 5.10 に示すように、3.1 eV～3.4 eV での PA 強度の変化に基づき  $\sigma$  を算出したところ、いずれの試料もほぼ同じ値であった。いずれの試料においても、欠陥、不純物及び結晶の乱れ(disorder)、励起子-フォノン相互作用等について大きな変化がないことが示唆される。これは、前述の XRD 測定の結果とも符合する。

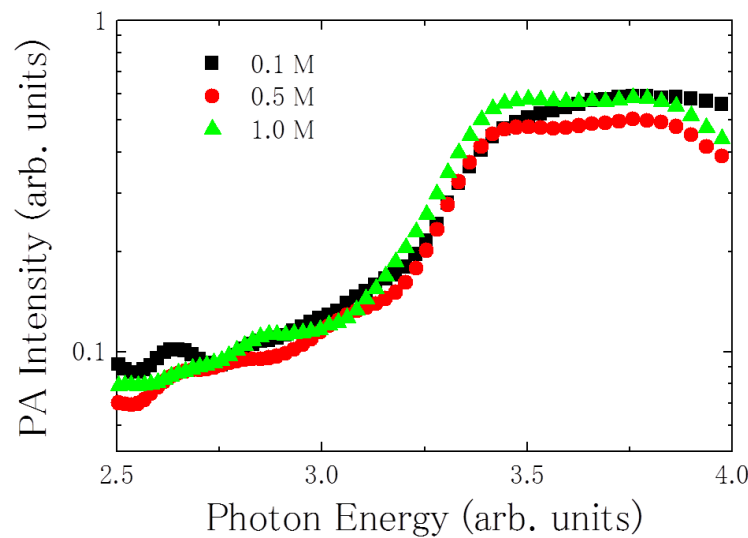


図 5.16 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 濃度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の PA スペクトル

表 5.11 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 濃度の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の  $\sigma$

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> の濃度	指数関数的傾き $\sigma$
0.1 M	0.11
0.5 M	0.12
1.0 M	0.11

次に、PA 強度が試料の光吸収係数に比例するとの仮定の下、作製された試料が直接遷移であるか間接遷移であるかを確認するため、上記(2-6)式に基づき計算された値 $(Ph\nu)^2$  (P: PA 強度)を入射光子エネルギーに関してプロットした。そのグラフを下図 5.17 に示す。

図 5.17 に示されるように、いずれの試料に関しても、従来報告されているアナターゼ  $TiO_2$  の  $E_g$  である 3.2 eV 近傍から直線的に立ち上がるグラフが得られた。このことから、本実験で作製された NT- $TiO_2$  試料は、いずれも直接遷移型であり、成長溶液中の  $H_3BO_3$  の濃度によって光遷移型に変化がないことが確認された。

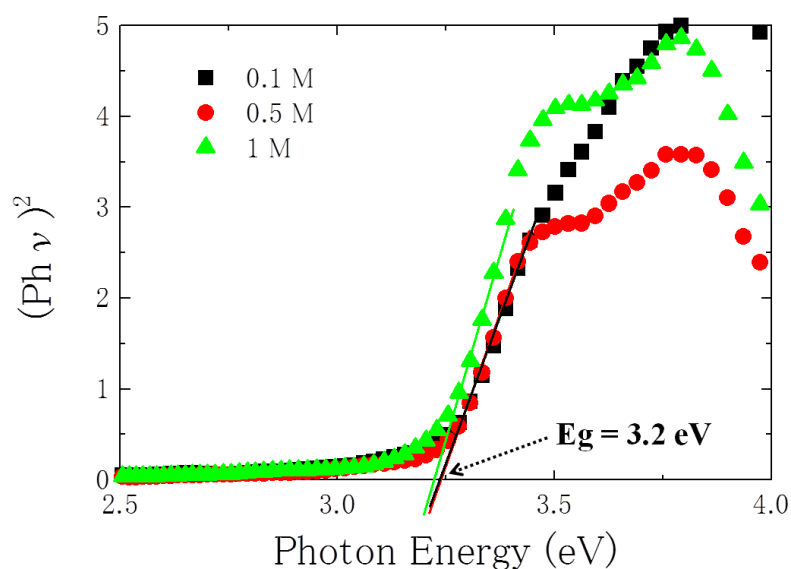


図 5.17  $H_3BO_3$  濃度の異なる NT- $TiO_2$  のタウツプロット

#### 5-3-1-4 PL 測定の結果

下図 5.18 は、本実験により得られた各試料の PL スペクトルである。図 5.18 を参照すると、3.2 eV より低エネルギー側の領域において、いずれの試料も、3.2 eV 近傍のバンド間発光強度を最大値とし、低エネルギー側の PL 強度がそれより大幅に少ないという分布を示した。ただし、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を 0.1 M とした場合の試料において、3.0 eV $\sim$ 2.8 eV、2.8 eV $\sim$ 2.5 eV 及び 2.4 eV $\sim$ 2.0 eV の各領域の PL 強度が、他の試料に比べて僅かに高いという結果が得られた。上記各エネルギー領域からの発光は、自己束縛励起子( 3.0 eV $\sim$ 2.8 eV )、酸素空孔(F 中心)( 2.8 eV $\sim$ 2.5 eV )、酸素空孔( $\text{F}^+$  中心)( 2.4 eV $\sim$ 2.0 eV )に基づくものと考えられる[6, 10]。ここで、溶液プロセスを用いた結晶成長においては、基板表面での原子等の吸着速度と脱着速度とのバランスが大変重要であると考えられる。しかし、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度が低い場合、他の試料に比べて  $\text{TiO}_2$  の生成(吸着)量が少ないため、結晶成長の過程で  $\text{TiO}_2$  の脱着反応の影響が大きい状態であった可能性が考えられる。この吸着と脱着のバランス関係により、欠陥や格子の歪み等に繋がる不完全な部分が僅かに増え、PL 特性の変化として現れたと考えられる。ただし、PL 強度の違いは非常に僅かであり、上述の成長温度を変化させた場合の試料のような大きな変化はないものと考えられる。

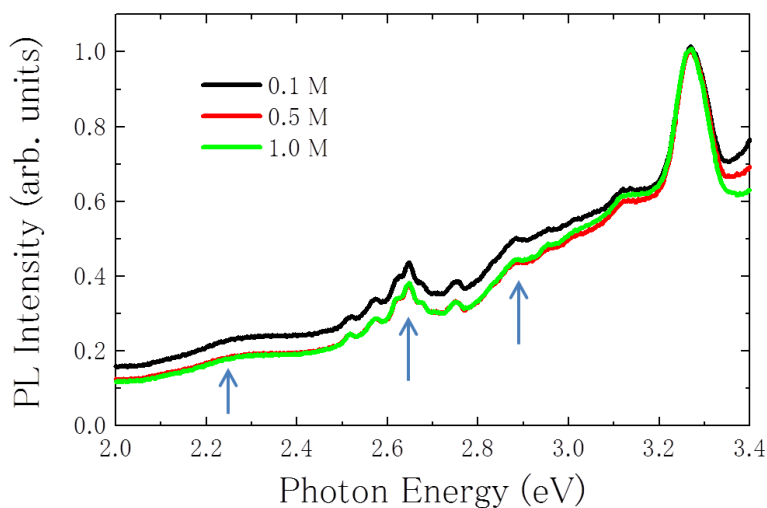


図 5.18  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度が異なる NT- $\text{TiO}_2$  の PL スペクトル

### 5-3-2 NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の測定結果と考察

#### 5-3-2-1 J-V 測定

下図 5.19 は、成長溶液に含まれる H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度を変えて作製した NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の J-V グラフである。増感剤は CdSe-QD であり、吸着時間は 6 h である。また、表 5.11 に、J-V 測定により得られた各試料の光電変換パラメータの値を示す。なお、下記の「0.1 M、0.5 M、1.0 M」のような濃度に関する表記パラメータは、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度を示すものであり、この表記によって各 QDSSC 試料の識別を行っている。

図 5.19 及び表 5.12 に示されるように、0.5 M の試料において、J<sub>sc</sub> 及び FF が最も高く、実験を行ったものの中で最高の光電変換効率を示した。ただし、前節で示した成長溶液の濃度を変えた場合に比べれば、各試料の特性に大きな変化はない。本試料に係る SEM、XRD、PL 測定の結果から、NT-TiO<sub>2</sub> に含まれる欠陥等の変化が少なく、光電変換特性に大きな影響が生じなかったためと考えられる。

実験を行った試料の中で、0.1 M の試料の J<sub>sc</sub> が最も低く、その光電変換効率も最低の値を示した。この原因として、次の 2 つを挙げることができる。

1. 作製された試料の中で、濃度の最も少ない 0.1M の NT の長さが他の試料に比べて短い  
ため、CdSe-QD の吸着量が他の試料より少なかった。そのため、太陽電池に入射される光の吸収率が少なく、J<sub>sc</sub> が低下した。
2. 作製された試料の中で、0.1M の試料の R<sub>sh</sub> が他の試料に比べて最も低い値であった。  
PL 測定の結果から、0.1M の試料において、他の試料と比べて、酸素空孔等の深いトラップ準位が多く形成されていることが示唆され、これが、QD から注入された励起電子のトラップ確率を増やすよう作用した可能性が推察される。それにより、励起電子の再結合が増え、これが外部回路へ抽出されにくい状況が生じ、J<sub>sc</sub> の低下に繋がった。

上記要因 2 で述べた各試料での逆電子移動過程の違いを詳細に検証するため、次節において過渡開放電圧測定 OCVD の測定を行った。

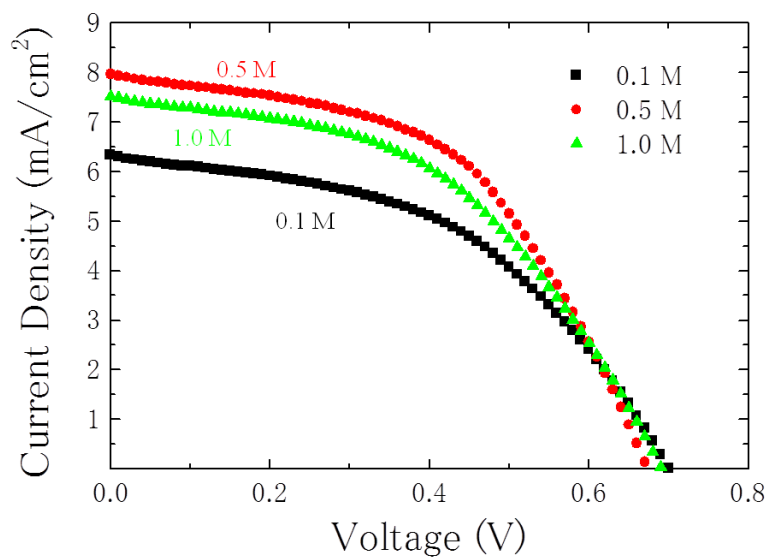


図 5.19  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDCCS の J-V グラフ

表 5.12  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDCCS の光電変換パラメータ

$\text{H}_3\text{BO}_3$ 濃度 (M)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$R_{sh}$ ( $10^3 \Omega \text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega \text{cm}^2$ )
0.1	6.3	0.70	0.48	2.1	0.25	40
0.5	8.0	0.67	0.51	2.8	0.30	30
1.0	7.5	0.69	0.48	2.5	0.35	40



### 5-3-2-2 OCVD 測定

下図 5.20 は、成長溶液に含まれる  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を変えて作製した NT- $\text{TiO}_2$  電極を含む QDSSC の OCVD 測定の結果を示すグラフである。ここで、各時間での  $V_{\text{oc}}$  の値は、試料への入射光遮断時(横軸 0 の時間)の  $V_{\text{oc}}$  の値で規格化されている。

図 5.20 に示されるように、0.5 M 及び 1.0 M の試料における  $V_{\text{oc}}$  の減衰は非常に類似している。これに対して、0.1 M の試料における  $V_{\text{oc}}$  の減衰は、他の試料に比べて僅かに速い。

0.1 M の試料において、他の試料に比べて  $V_{\text{oc}}$  の減衰が速い原因は、上記において考察した  $\text{TiO}_2$  内の欠陥の影響と考えられる。これにより  $\text{TiO}_2$  からの逆電子移動確率が増え、速い  $V_{\text{oc}}$  の減衰が生じたと考えられる。

ここで、得られた  $V_{\text{oc}}$  の時間変化から、第四章で述べた式(4-11)に基づき、各 NT- $\text{TiO}_2$  における電子寿命  $\tau$  を算出した。その一例として、 $V_{\text{oc}} = 0.5 \text{ V}$  での各試料の電子寿命を表 5.13 に示した。0.1 M の試料の電子寿命が、他の試料のそれと比べて少ない。0.1 M の試料において、QD から注入された励起電子の消滅確率が増加していることが示唆される。

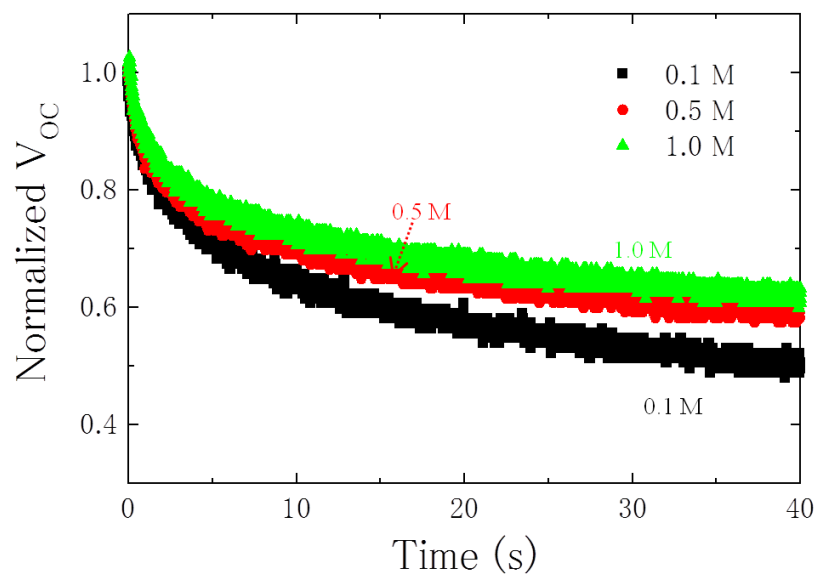


図 5.20  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDCCS の OCVD グラフ

表 5.13  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の異なる NT- $\text{TiO}_2$  の電子寿命

$\text{H}_3\text{BO}_3$ 濃度 ( M )	電子寿命 $\tau$ ( s )
0.1	3.0
0.5	10
1.0	20

### 5-3-3 まとめ

成長溶液に含まれる  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を変化させて NT- $\text{TiO}_2$  を作製し、SEM、XRD、PL 測定等の結果から、各 NT- $\text{TiO}_2$  の結晶性、欠陥特性について考察を行った。また、これら NT- $\text{TiO}_2$  に CdSe-QD を吸着した光電極を含む QDSSC について J-V、OCVD 測定を行い、光電変換特性について評価を行った。

XRD スペクトルからいずれの条件の試料もアナターゼ構造の  $\text{TiO}_2$  であることが確認された。各試料のアナターゼ(101)面の強度ピークは、いずれも大きな変化がなく、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を変化させても作製される試料の結晶性の違いに大きな影響はないことが示唆された。また、PL 測定から、いずれの試料の PL スペクトルも、バンド間発光が最も強くバンド内の発光成分は弱いという類似の発光特性を示した。ただし、0.1 M で作製した試料において、酸素空孔や自己束縛励起子からの発光と考えられる発光成分が、他の試料に比べて僅かに強いことが確認された。 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度が低いことで  $\text{TiO}_2$  吸着量が少なく、欠陥や格子の歪み等の特性に影響を及ぼした可能性が考えられる。

J-V 測定の結果から、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度 0.5 M とする NT- $\text{TiO}_2$  電極を含む QDSSC の変換効率が最も高いという結果が得られた。それに対して、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度 0.1 M とする NT- $\text{TiO}_2$  電極を含む QDSSC の変換効率が最も低い値を示した。併用して測定した OCVD の結果より、0.1 M の試料の  $V_{oc}$  の減衰が最も速く、QD から  $\text{TiO}_2$  に注入された励起電子が逆電子移動等により速く消滅していることが示唆された。これが、光電変換特性を低下させる要因として働いたと考えられる。PL 測定結果で示されたように、0.1 M の試料において、欠陥の増加によりキャリアのトラップ確率が増え、それにより逆電子移動が促進されたものと考えられる。

ただし、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度を変化させた場合の欠陥特性や光電変換特性の変化は、前節で述べた成長溶液の温度を変化させた場合に比べれば大幅に少ない。

#### 5-4 TiO<sub>2</sub> 成長溶液への浸漬時間の変化

TiO<sub>2</sub> 成長溶液への浸漬時間を変化させ、NT-TiO<sub>2</sub> の作製を行った。

本実験では、溶液への浸漬時間を、0.5 h, 1 h, 3 h, 5 h, 7 h, 10h の 6 種類とした。

なお、その他の作製条件は下記の通りである。

- TiO<sub>2</sub> 成長溶液の温度：10°C
- AHFT(Ti イオンを含む錯体)の濃度：0.07 M
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の濃度：0.5 M

以下、NT-TiO<sub>2</sub> 電極のみの測定結果、及びこれを含む CdSe-QDSSC の測定結果について説明する。

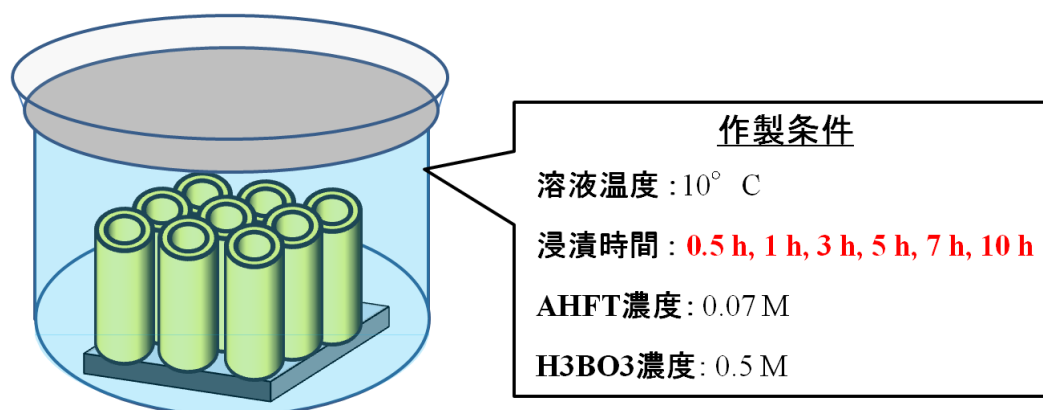


図 5.21 本実験で作製する試料の作製条件

## 5-4-1 NT-TiO<sub>2</sub> 電極に関する測定結果と考察

### 5-4-1-1 作製試料の SEM 像

下図 5.22 に上記条件で作製した各 NT-TiO<sub>2</sub> 試料の SEM 像を示す。また、図 5.23 及び表 5.14 に、得られた SEM イメージから測った NT の直径及び表面粗さ計(DEKTAK)により測定した NT の長さ(高さ)を示す。

図 5.22 に示されるように、作製された試料の表面は、いずれも平滑な状態であり、NT の直径もほぼ変化がないことが確認された。また、溶液への浸漬時間が 3 h まで NT の長さは増加したが、その後減少する傾向にあることが確認された。浸漬時間が長くなる程、成長溶液中の Ti イオンの濃度が減少し、表面からの TiO<sub>2</sub> の脱着反応が優勢となったことが原因の一つと考えられる。

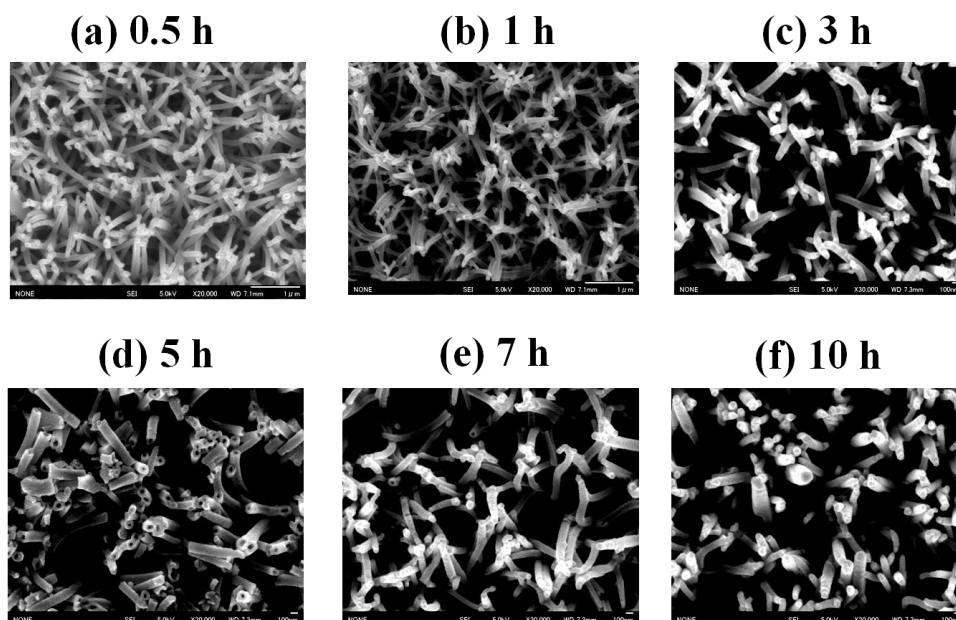


図 5.22 成長溶液への浸漬時間の異なる試料の SEM 像

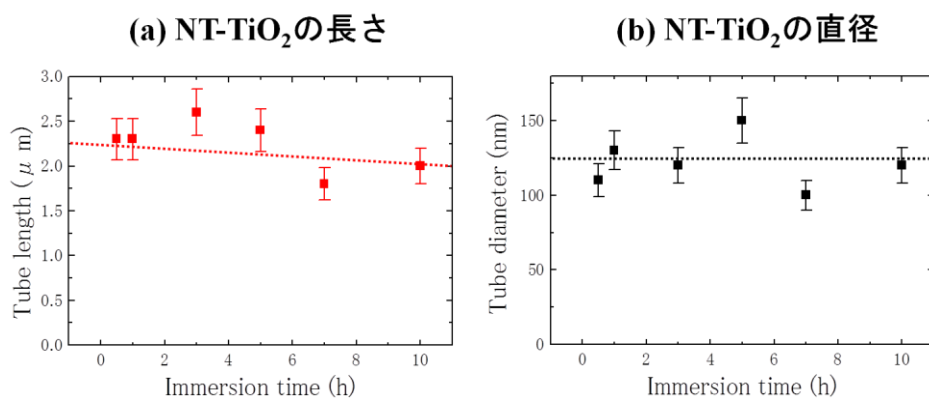


図 5.23 浸漬時間の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の長さと直径

**表 5.14** 浸漬時間の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の長さ と 直径

溶液への浸漬時間	NT の長さ(μm)	NT の直径(nm)
0.5 h	2.3	110
1 h	2.3	130
3 h	2.6	120
5 h	2.4	150
7 h	1.8	100
10 h	2.0	120

#### 5-4-1-2 XRD 測定の結果

下図 5.24(a)は、今回測定を行ったスキャン範囲( $20^\circ - 60^\circ$ )での全 XRD ペクトルである。また、図 5.24(b)は、図 5.24(a)で示される XRD スペクトルのうち、 $\text{TiO}_2(101)$ 面のみを抜き出したものである。更に、表 5.15 は、 $\text{TiO}_2(101)$ 面の XRD 強度の半値幅である。

まず、回折ピークが現れた角度から、成長溶液への浸漬時間が 0.5 h の試料を除き、いずれも、アナターゼ構造の  $\text{TiO}_2$  であることが確認された。これに対して、0.5 h の試料は ZnO であることが確認された。成長溶液への浸漬時間が短いため、テンプレートである ZnO ナノロッドの溶解が終了していないことが原因と考えられる。このことから、ZnO ナノロッドを完全に溶解させるために、テンプレート基板を最低 1 h 成長溶液に浸漬させる必要があると考える。また、図 5.24 及び表 5.15 に示すように、 $\text{TiO}_2$  からのピークが観測されない 0.5 h の試料の他は、いずれの試料も、半値幅の値はほぼ同等であった。浸漬時間の長短によっては、 $\text{TiO}_2$  の結晶性に大きな変化がないことが示唆される。

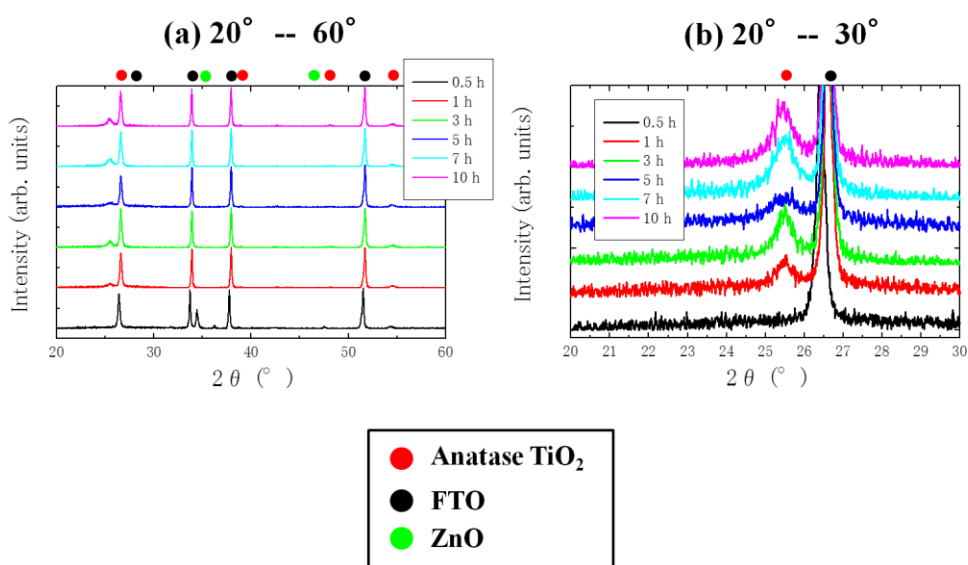


図 5.24 浸漬時間の異なる NT- $\text{TiO}_2$  の XRD スペクトル

表 5.15 (101)面回折ピークから求めた半値幅

溶液への浸漬時間	FWHM (deg)
0.5 h	0
1 h	0.6
3 h	0.5
5 h	1.1
7 h	0.7
10 h	0.7

5-4-1-3 PA 測定の結果

下図 5.25 は、本実験により得られた各試料の PA スペクトルである。また、表 5.16 は、各試料における、上記式(2-7)に示したアーバック則に基づく指数関数的傾き  $\sigma$  の値を示す。本測定では、入射光の変調周波数を 233 Hz とした。

いずれの試料もおよそ 3.1 eV~3.2 eV より高エネルギー側で光吸収が増加する PA スペクトルが得られたが、溶液への浸漬時間が 0.5 h の試料では、約 3.3 eV で PA 信号が飽和したのに対し、その他の試料では、約 3.5 eV で PA 信号が飽和した。前述の XRD 測定結果を参照すると、0.5 h の試料での PA スペクトルは ZnO からの信号が反映され、それ以外の試料では TiO<sub>2</sub> からの信号が反映されているものと考えられるが、この飽和開始エネルギーの違いは、物質が異なること(ZnO か TiO<sub>2</sub> か)によるバンド構造の違いが現れたものと推察される。

次に、表 5.16 に示すように、当該領域での PA 強度の変化に基づき  $\sigma$  を算出したところ、多少の増減はあるものの、いずれの試料もほぼ同じ値であった。このことから、各試料での欠陥、disorder、励起子-フォノン相互作用等の特性に大きな変化がないことが示唆される。

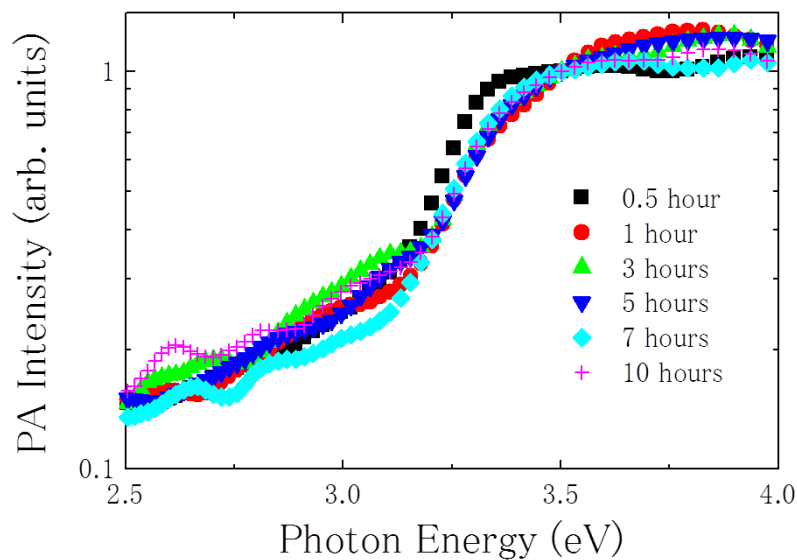


図 5.25 浸漬時間の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の PA スペクトル

表 5.16 浸漬時間の異なる NT-TiO<sub>2</sub> の  $\sigma$

溶液への浸漬時間	指数関数的傾き $\sigma$
0.5 h	0.15
1 h	0.12
3 h	0.11
5 h	0.10
7 h	0.14
10 h	0.12



次に、PA 強度が試料の光吸収係数に比例するとの仮定の下、作製された試料が直接遷移であるか間接遷移であるかを確認するため、上記(2-6)式に基づき計算された値 $(Ph\nu)^2$  (P: PA 強度)を入射光子エネルギーに関してプロットした。そのグラフを下図 5.26 に示す。

図 5.26 に示されるように、いずれの試料に関して、3.2 eV 近傍から直線的に立ち上がるグラフが得られた。これは、従来報告されている ZnO 又はアナターゼ  $TiO_2$  の  $E_g$  の値とほぼ同じ値である。このことから、本実験で作製された試料は、いずれも直接遷移型であることが確認された。なお、 $E_g$  より高エネルギー側における、 $(Ph\nu)^2$  の立ち上がりの傾きが、0.5 h の試料とそれ以外の試料とで異なる。試料構成物質の違い(ZnO か  $TiO_2$  か)が、反映されたと推察される。

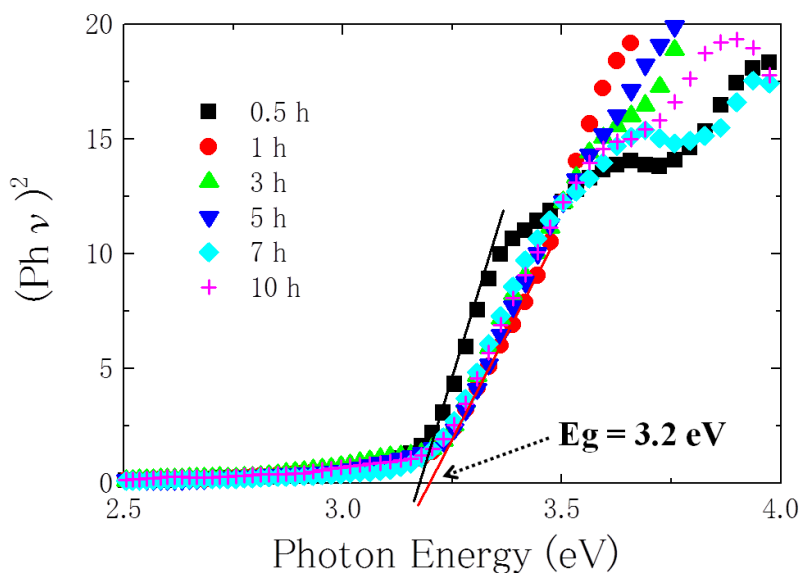


図 5.26 浸漬時間の異なる NT- $TiO_2$  のタウツプロット

#### 5-4-1-4 PL 測定の結果

下図 5.27 は、本実験により得られた各試料の PL スペクトルである。図 5.27 を参照すると、成長溶液への浸漬時間が 0.5 h の試料と、それ以外の試料とで PL スペクトルに大きな違いが確認された(ただし、0.5 h 以外の各試料では、スペクトルを示す実線がほぼ重なるほど類似の PL スペクトルが得られた。実線同士が重なっているため、グラフから目視できない部分がある。)。具体的には、0.5 h の試料では、約 3.2 eV で先鋭なバンド間発光が確認されると共に、約 2.0 eV を頂点とするブロードで大きな発光が確認された。これに対して、浸漬時間が 1 h 以上の試料では、0.5 h の試料に比べて、3.1 eV~2.8 eV にかけての浅い準位からの発光を示す PL 強度が大きい。しかし 0.5 h の試料の低エネルギー側で見られた大きな発光成分は確認されなかった。

一般に ZnO 薄膜では、約 2.0 eV から 2.5 eV に酸素空孔や格子間亜鉛原子に基づく深い準位が形成されることが知られており[15]、これにトラップされたキャリアからの発光はブロードで大きな強度を示す。従って、本測定により得られた約 2.0 eV を頂点とするブロード発光を考慮すると、0.5 h の試料では、未だ溶解されずに残っている ZnO 結晶が含まれると推察される。この PL 測定の結果は、XRD 測定の結果とも符合する。

次に、0.5 h の試料とそれ以外の試料とで生じた 3.1 eV~2.8 eV の PL 強度の違いについて考察する。0.5 h の試料では、このエネルギー領域からの発光が非常に弱い。従って、ZnO の光励起キャリア(励起子)の浅いエネルギー準位へのトラップ確率は、TiO<sub>2</sub> に比べて少ないと考えられる。仮に、上記エネルギー準位の起源が束縛励起子状態に基づくものである場合、上記の結果から、ZnO ではアナターゼ TiO<sub>2</sub> に比べて、光励起キャリア(励起子)と結晶格子との相互作用が少なく、キャリアが、格子の歪み等にトラップされにくい状態にあることが示唆される。

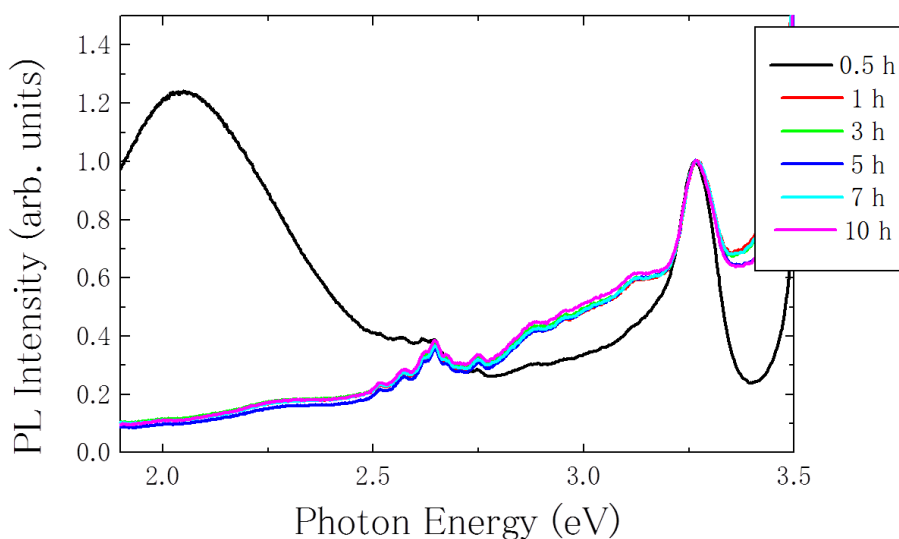


図 5.27 浸漬時間の異なる NT-TiO<sub>2</sub> のタウツプロット

## 5-4-2 NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の測定結果と考察

### 5-4-2-1 J-V 測定

下図 5.28 は、成長溶液への浸漬時間を変えて作製した NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の J-V グラフである。増感剤は CdSe-QD であり、吸着時間は 6 h である。また、表 5.17 に、J-V 測定により得られた各試料の光電変換パラメータの値を示す。なお、下記の「0.5 h、1 h、3 h、・・・」のような時間に関する表記パラメータは、テンプレート基板の TiO<sub>2</sub> 成長溶液への浸漬時間を示すものであり、この表記によって各 QDSSC 試料の識別を行っている。

図 5.28 及び表 5.17 に示されるように、浸漬時間 0.5 h から 3 h にかけて J<sub>SC</sub> の値が増加すると共に、それ以上浸漬時間の長い試料では、9 mA/cm<sup>2</sup> 程度でほぼ一定値を示した。同様に、浸漬時間が長い試料ほど、高い V<sub>OC</sub>, FF を示したが、7 h 以上となると双方のパラメータとも減少するという傾向が示された。その結果、3 h～7 h の試料において、約 3% の光電変換効率が得られた。上記のように、浸漬時間を長くするほど NT の直径・長さが減少している。従って、浸漬時間の長い試料において、TiO<sub>2</sub> 表面の分子の溶解が多く生じていることが示唆されるが、これにより表面欠陥が増え、光電変換機能が低下した可能性が考えられる。

これに対して、浸漬時間が最も短い 0.5 h の試料では、他の試料に比べてすべての光電変換パラメータが大幅に低い。また、この試料では、R<sub>s</sub> 及び R<sub>sh</sub> に係る抵抗特性が他の試料に比べて低い。XRD や PL 測定の結果から、0.5 h の試料には、ZnO 結晶が残存していることが確認されたが、ZnO の深い準位の影響により光電変換特性が低下した可能性が考えられる。また他の要因として、ZnO ナノロッドテンプレートにおいて、成長溶液への浸漬によって溶解された部分が点欠陥や転位として作用したこと、あるいは溶液中の Ti 原子(イオン)等が ZnO 結晶格子に拡散し点欠陥が生成され、これらが光電変換特性に影響を及ぼした、等の原因も考えられる。

この結果から、高い光電変換効率を示す NT-TiO<sub>2</sub> を作製するため、テンプレートの成長溶液浸漬時間を 3 h～7 h 程度とすることが好ましいことが確認された。

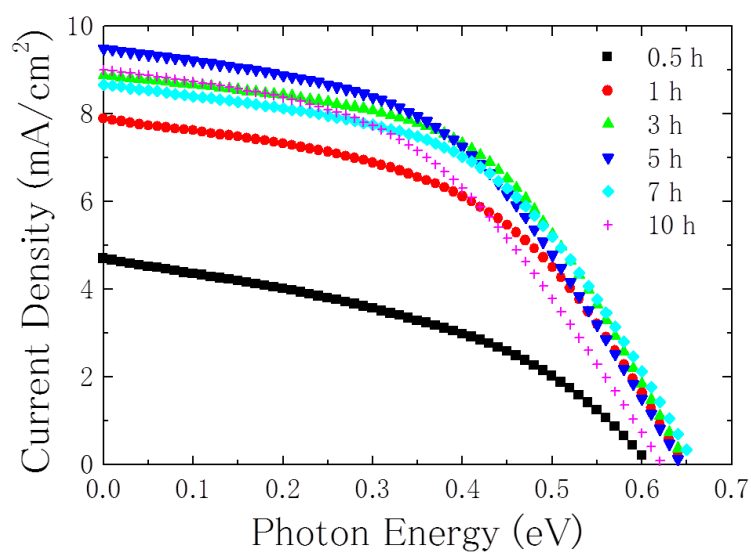


図 5.28 浸漬時間の異なる NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDCCS の J-V グラフ

表 5.17 浸漬時間の異なる NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDCCS の光電変換パラメータ

浸漬時間 ( h )	$J_{sc}$ ( mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ ( V )	FF	$\eta$ ( % )	$R_{sh}$ ( 10 <sup>3</sup> Ωcm <sup>2</sup> )	$R_s$ ( Ωcm <sup>2</sup> )
0.5	4.7	0.61	0.42	1.2	0.24	50
1	7.9	0.65	0.49	2.5	0.31	30
3	8.9	0.65	0.51	3.0	0.38	30
5	9.5	0.64	0.48	2.9	0.34	40
7	8.7	0.66	0.50	2.9	0.32	30
10	9.0	0.62	0.45	2.5	0.38	40

### 5-4-3 まとめ

テンプレートの成長溶液浸漬時間を変化させて NT-TiO<sub>2</sub> を作製し、SEM、XRD、PL 測定等の結果から、各 NT-TiO<sub>2</sub> の結晶性、欠陥特性について考察を行った。また、これら NT-TiO<sub>2</sub> に CdSe-QD を吸着した光電極を含む QDSSC について J-V 測定を行い、光電変換特性について評価を行った。

XRD 及び PL 測定から、浸漬時間が 1 h 以上の試料は、いずれもアナターゼ構造の TiO<sub>2</sub> であることが確認された。これに対して、浸漬時間が最も短い 0.5 h の試料では、テンプレート構成物質である ZnO 結晶が含まれていることが確認された。ZnO が完全に溶解し、TiO<sub>2</sub> 結晶が主成分となる NT が生成されるためには、少なくとも 1 h 以上テンプレートを溶液に浸漬させる必要があることが示された。

次に、J-V 測定の結果から、浸漬時間が 3 h～7 h の試料において、約 3% の光電変換効率が示された。ただし、それ以上浸漬時間を長くすると、光電変換効率が低下した。また、浸漬時間が短い場合(0.5 h の試料)についても、ZnO 結晶の欠陥等が影響し、光電変換効率が低いことが確認された。

【参考文献】

- [1] 結晶, 砂川 一郎, 2003, 共立出版株式会社
- [2] K. Cho et al, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 1555 (1971).
- [3] H. Sumi et al, J. Phys. Soc. Jpn. 31, 342 (1971).
- [4] M. Schreiber et al, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 1528 (1982).
- [5] R.C. Rai, J. Appl. Phys 113, 153508 (2013).
- [6] J. Nowotny et al, J. Phys. Chem. B 110, 18492 (2006).
- [7] キッテル固体物理学入門下第 8 版 2011 丸善出版株式会社 Charles Kittel
- [8] 電気伝導性酸化物, 津田 惟雄, 1983, 株式会社裳華房
- [9] Y. Lei et al, Appl. Phys. Lett. 78, 1125 (2001).
- [10] H. Yoo et al, J. Phys. Chem. C 118, 9726 (2014).
- [11] Q. Shen et al, Appl. Phys. Lett. 97, 123107 (2010).
- [12] J.J. Prías-Barragán et al, J. Cryst. Growth 286, 279 (2006).
- [13] L. Han and N. Koide, Oyo Buturi 75, 982 (2006).
- [14] F.F. Santiago et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 9083 (2011).
- [15] 透明導電膜の技術, 日本学術振興会 透明酸化物 光・電子材料 第 166 委員会, 1999, 株式会社オーム社

## 第六章 形態の異なる酸化チタン電極(ナノチューブ構造及びナノ粒子構造)の比較

### 6-1 総論

前章において、 $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度、溶液中の  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度、テンプレート基板の溶液への浸漬時間に関する条件を変化させ、光電変換効率向上に資する品質の高い NT- $\text{TiO}_2$  電極の作製を検討した。本章では、この NT- $\text{TiO}_2$  電極と、増感太陽電池や光触媒の分野で広く用いられている NP- $\text{TiO}_2$  電極との比較を通じて、サブミクロンオーダーで制御された一次元構造を持つ NT- $\text{TiO}_2$  電極における固有の物性と光電変換特性への影響を検証し、これを太陽電池に利用した場合の NP- $\text{TiO}_2$  電極に対する特性上の優位性を示す。

まず、NT- $\text{TiO}_2$  電極と NP- $\text{TiO}_2$  電極の各電極に、増感剤として CdSe-QD を吸着して太陽電池を作製し、その J-V 測定を行った。ここで、CdSe-QD の吸着は CBD 法により行い、各電極基板の CdSe 形成溶液への浸漬時間は、NT- $\text{TiO}_2$  の場合 6 h、NP- $\text{TiO}_2$  の場合 4h とした。上記 CdSe 吸着時間は、吸着時間を変化させて測定した QDSSC の光電変換効率において、最適値が得られた時間である。また、 $\text{TiO}_2$  電極(CdSe が吸着されていない状態)の厚さは、NT, NP とともに約  $3\ \mu\text{m}$  であった。上述のように NT- $\text{TiO}_2$  電極は、LPD 法を用いて作製したが、作製条件は下記の通りである。

- $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度： $10^\circ\text{C}$
- $\text{TiO}_2$  成長溶液への浸漬時間：3 h
- AHFT(Ti イオンを含む錯体)の濃度：0.07 M
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度：0.5 M

図 6.1 及び表 6.1 に、測定により得られた JV グラフと、各光電変換パラメータの値を示す。

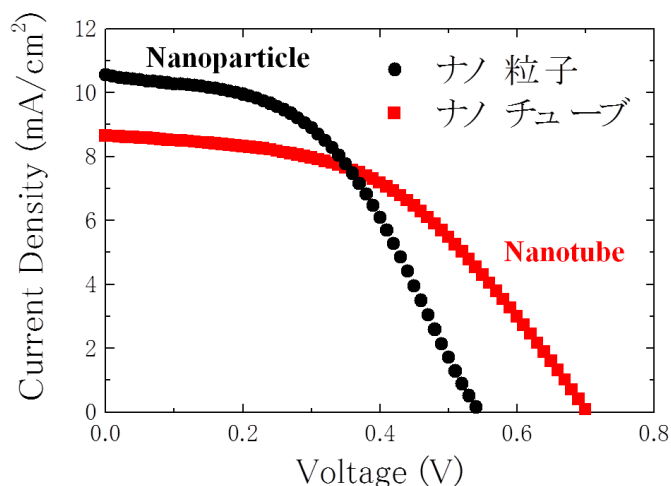


図 6.1 NT, NP- $\text{TiO}_2$  を含む QDSSC の JV グラフ

表 6.1 NT, NP-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC の光電変換パラメータ

TiO <sub>2</sub> 電極	J <sub>sc</sub> ( mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> ( V )	FF	η ( % )	R <sub>sh</sub> ( 10 <sup>3</sup> Ωcm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> ( Ωcm <sup>2</sup> )
NT	8.7	0.70	0.48	2.6	0.57	30
NP	11	0.54	0.44	3.0	0.31	30

図 6.1 及び表 6.1 に示されるように、J<sub>sc</sub>において NP 電極を含む QDSSC(以下、「NP-QDSSC」と言う。)が、NT 電極を含む QDSSC(以下、「NT-QDSSC」と言う。)を上回った。しかし、V<sub>oc</sub> 及び FF においては、それと逆の傾向を示し、NT-QDSSC が、NP-QDSSC を上回った。その結果、NT-QDSSC において、NP-QDSSC より高い光電変換効率が得られた。特に、V<sub>oc</sub>に関して、NT-QDSSC が、NP-QDSSC に比べて大きく向上した。一般の太陽電池においては、第二章の(2-13)式に示されるように、理論上 J<sub>sc</sub>が高い程、V<sub>oc</sub>が増加するが、NT-QDSSC は、これと異なる特性を示したことになる。従って、本研究では、NT-QDSSC において、V<sub>oc</sub>が大きく向上した物理的メカニズムの解明を目的とした。

第四章に示した(4-10)式のように、太陽電池の V<sub>oc</sub>は、TiO<sub>2</sub>の電子(キャリア)密度 n に依存することから、前述の実験で V<sub>oc</sub>が向上した要因として、主に下記 2 点が考えられる。

- (1) QD の光吸収率が高く、多くの電子が TiO<sub>2</sub> に注入されたこと
- (2) TiO<sub>2</sub> において、注入された電子の再結合確率が低く、電子が TiO<sub>2</sub> の伝導帯に留まる寿命が長いこと

以下、この 2 点の観点を中心に、NT-QDSSC において、V<sub>oc</sub>が大きく向上した要因を詳しく考察する。

なお、PA 測定により、TiO<sub>2</sub> 光電極に吸着された CdSe-QD の状態を確認したところ、CdSe-QD の第一励起エネルギー E<sub>1</sub> 及び粒径に関しては双方ともほぼ同じ値であった(下図 6.2)。従って、光電極の光吸収領域は、双方とも違いがないと考えられる。しかし、σ に関しては、NP に吸着された CdSe-QD が、NT に吸着された CdSe-QD より高い値を示した。この原因は、基板の表面状態の違いであることが考えられる。NP に吸着された CdSe-QD の欠陥等が、NT に吸着された CdSe-QD に比べて少ないことが示唆される。



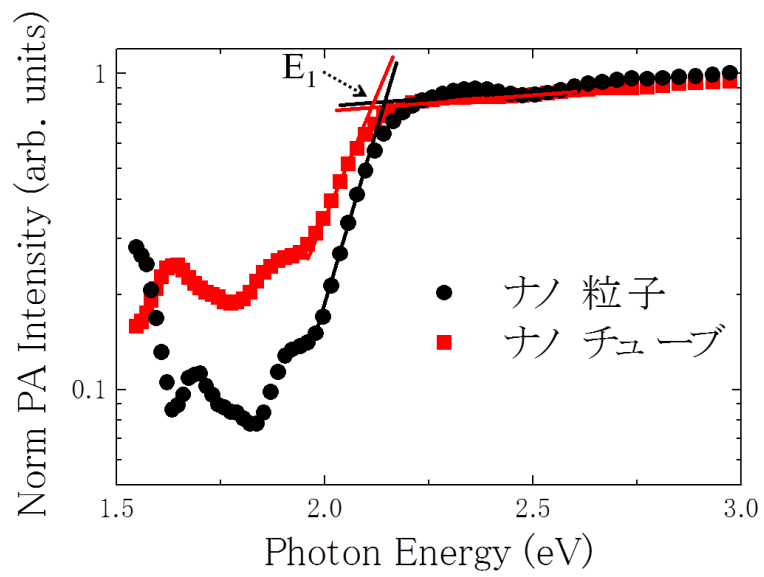


図 6.2 CdSe を吸着した NT, NP-TiO<sub>2</sub> 光電極の PA スペクトル

表 6.2 CdSe を吸着した NT, NP-TiO<sub>2</sub> 光電極の  $E_1$ , 粒径,  $\sigma$

TiO <sub>2</sub> 光電極	$E_1$ ( eV )	粒径 ( nm )	$\sigma$
NT (with CdSe)	2.1	6.4	0.16
NP (with CdSe)	2.1	6.4	0.27

## 6-2 各 TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC に関する特性評価

### 6-2-1 IPCE

第四章で述べたように、IPCE は、入射光子の電流への変換寄与率を示すもので(4-8)式のように表わされるが、別の表式方法として下記(6-1)式が用いられることがある[1]。

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \cdot \phi_{inj} \cdot \eta_e \quad (6-1)$$

ここで、 $LHE(\lambda)$ は、ある波長での光吸収効率、 $\phi_{inj}$ は電子注入効率、 $\eta_e$ は注入電子収集効率を示す。

これらのパラメータに関する評価は、太陽電池の光電変換効率を上下する要因を解明する上で強力な手段となり得る。IPCE のみからでは、これら各効率を分離することはできないが、他の測定と組み合わせることで各効率に関する情報を得ることが可能である。

下図 6.3 に NT, NP-QDSSC の IPCE スペクトルを示す。

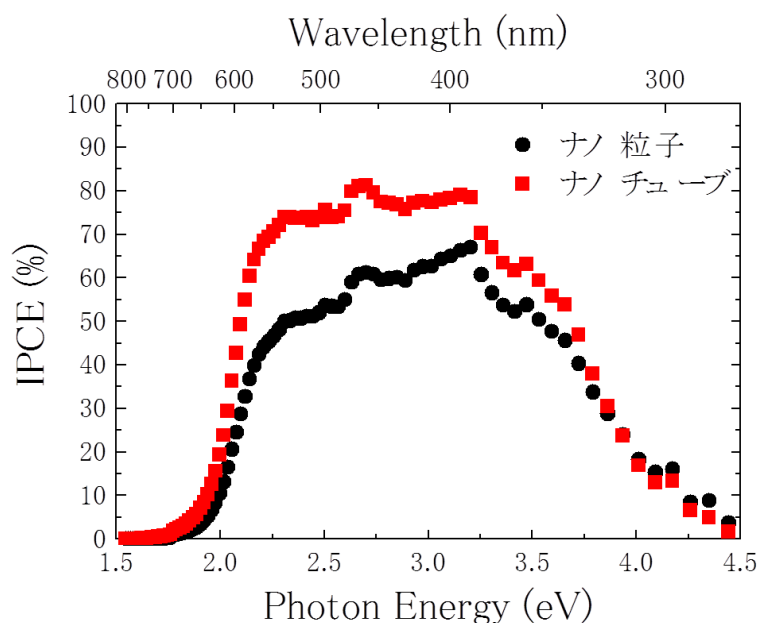


図 6.3 NT, NP-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC の IPCE

図 6.3 に示されるように、CdSe-QD の吸収端である 2.0 eV から高エネルギー側にかけて、NP-QDSSC の IPCE が、NT-QDSSC より高い。これは、NP の表面積が大きく多くの CdSe-QD が吸着されたためと考えられる。すなわち、このことから NP-QDSSC の LHE が、NT-QDSSC より高いことが示唆される。しかしながら、下記表 6.3 に示すように、NP-TiO<sub>2</sub> 電極の比表

面積は、NT-TiO<sub>2</sub>に比べて2.4倍高いが、双方のIPCE(例えば、2.5 eVにおけるIPCE)を比較すると、NP-QDSSCはNT-QDSSCに比べて高いことには変わりはないが、その増加は1.4倍に留まっている。このことから、NT-QDSSCの電子注入効率及び/又は注入電子収集効率が、NP-QDSSCのそれを上回っていることが示唆される。

なお、電子注入効率は、TiO<sub>2</sub>に注入される前のQD内での励起キャリア再結合確率や、QDとTiO<sub>2</sub>との界面の状態によって影響を受けると考えられる。すなわち、QD内の欠陥やQD/TiO<sub>2</sub>界面での結合状態等の違いによっても、電子注入効率が増加すると考えられる。ここで、上記PA測定で各光電極に吸着されたCdSe-QDの $\sigma$ の値から、NPに吸着されたCdSeが、NTに吸着されたCdSeより欠陥等が少ないと考えられる。また、この違いは、NTとNPの表面状態の違いに起因すると考えられることから、CdSe-QD/TiO<sub>2</sub>界面の状態も両者で異なると考えられる。PA測定により得られた $\sigma$ の値によれば、電子注入効率に関して、NP-QDSSCがNT-QDSSCに比べて同等もしくは高いことが示唆される。従って、残るパラメータとして、注入電子収集効率に関して、NT-QDSSCがNP-QDSSCより高い可能性が考えられる。よって、注入電子収集効率に大きな影響を与えると考えられる各TiO<sub>2</sub>電極の電子寿命を比較するため、これらを含むQDSSCの過渡開放電圧(OCVD)測定を行った。

表 6.3 NT, NP-TiO<sub>2</sub> の比表面積と QDSSC の IPCE 値

光電極 TiO <sub>2</sub> の種類	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	IPCE(@ 2.5 eV)
NT	109	74 %
NP	46	54 %

## 6-2-2 OCVD

下図 6.4 に NT, NP-QDSSC の OCVD 測定の結果を示す。縦軸は、試料への入射光を切った瞬間の  $V_{oc}$  の値によって規格化された値を示す。

図 6.4 に示されるように、NT-QDSSC の  $V_{oc}$  の減衰が、NP-QDSSC に比べて非常に緩やかであることが確認された。また、第四章に記載した式(4-11)から、各  $TiO_2$  電極に注入された電子寿命を算出した。その値を表 6.4 に示す。表 6.4 に示す電子寿命は、各 QDSSC の  $V_{oc}$  が 0.5 V のときの電子寿命の値である。表 6.4 に示した、式(4-11)による見積もりによれば、NT- $TiO_2$  電極での電子寿命は、NP- $TiO_2$  電極に比べて約 24 倍大きい。NT- $TiO_2$  電極での電子寿命が長いことが、NT-QDSSC で高い  $V_{oc}$  が得られた要因の一つであると推察される。また、電子寿命が長い程、 $TiO_2$  電極に注入された電子の外部回路への抽出確率が高まると考えられる。従って、NT-QDSSC の注入電子収集効率が、NP-QDSSC より大幅に高いことが示唆される。よって、NT- $TiO_2$  電極への QD の吸着量を増やすなどの工夫を施すことで、電圧面のみならず電流面においても大きな向上が期待されることが考えられる。

本太陽電池において、 $TiO_2$  電極の主な電子消滅(緩和)過程として、(1) 光照射により生じた  $TiO_2$  価電子帯に存在する正孔との再結合、(2) QD の HOMO 準位に存在する正孔及び又は電解質に注入された正孔との再結合((2)は逆電子移動過程と呼ばれることもある。)が考えられる。ここで、 $TiO_2$  の形態が異なることで、励起子-フォノン、欠陥密度、欠陥の種類といった結晶格子系の状態も変化すると考えられる。特に、酸素空孔等のバンドギャップ内の深い準位を形成する欠陥特性が、 $TiO_2$  の形態によって変化していれば、上記(1)及び(2)の再結合確率にも影響を及ぼし、電子寿命の変化に繋がると考えられる。従って、次節以降で  $TiO_2$  電極のみの状態(CdSe-QD が吸着されていない状態)にフォーカスし、各  $TiO_2$  電極で電子寿命が大きく異なる要因を考察する。

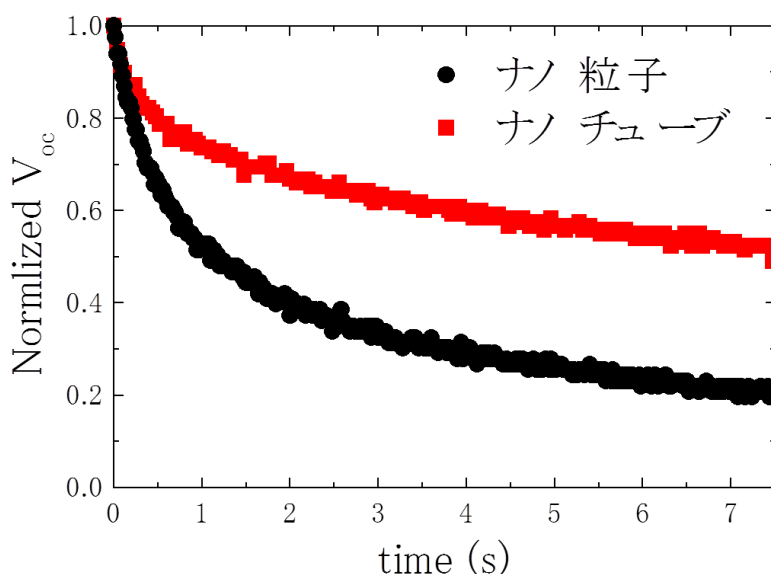


図 6.4 NT, NP- $TiO_2$  を含む QDSSC の OCVD

表 6.4 NT, NP-TiO<sub>2</sub> の電子寿命

TiO <sub>2</sub> 電極の種類	電子寿命 $\tau$ (s) @ V <sub>OC</sub> = 0.5 V
NT	1.2
NP	0.05

### 6-3 各 $\text{TiO}_2$ 電極に関する特性評価

#### 6-3-1 XRD

下図 6.5 は、今回測定を行ったスキャン範囲( $20^\circ - 60^\circ$ )での全 XRD ペクトルである。得られた XRD スペクトルから、NT- $\text{TiO}_2$  及び NP- $\text{TiO}_2$  ともに、アナターゼ構造の  $\text{TiO}_2$  であることが確認された。

なお、NP における  $\text{TiO}_2$  からの回折強度が、NT より高い値を示しているが、これは、各  $\text{TiO}_2$  の密度の違いによるものと考えられる。

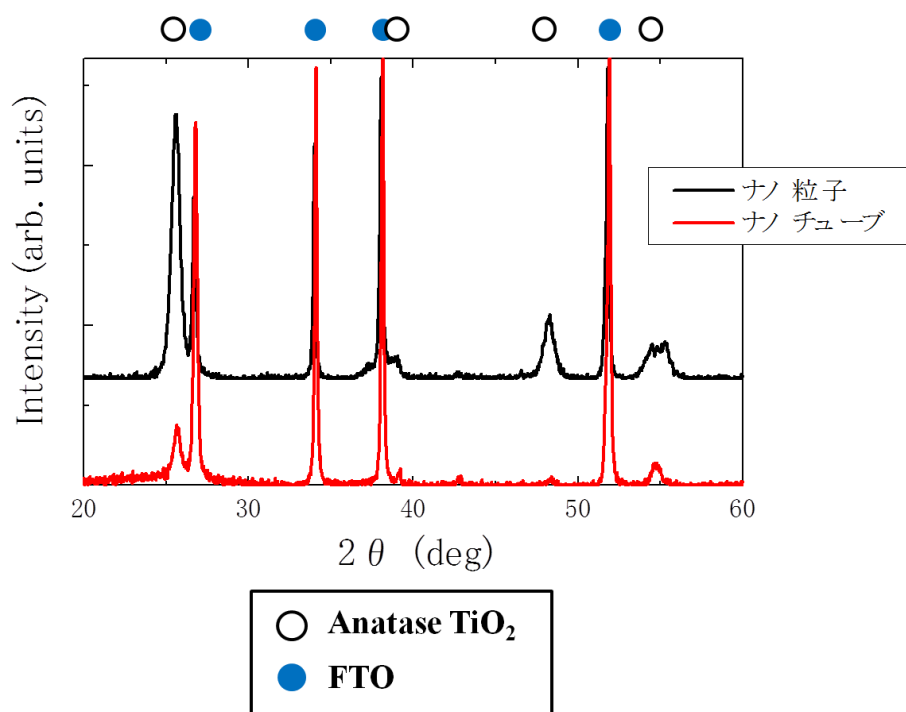


図 6.5 NT, NP- $\text{TiO}_2$  の XRD スペクトル

6-3-2 PA

下図 6.6 は、NT 及び NP-TiO<sub>2</sub> の PA スペクトルである。また、表 6.5 は、各試料における、上記式(2-7)に示したアーバック則に基づく指数関数的傾き  $\sigma$  の値を示す。本測定では、入射光の変調周波数を 233 Hz とした。

いずれも、約 3.2 eV まで緩やかに光吸収が増加し、更に高エネルギー側では、光吸収の増加の傾きがそれまでに比べて急峻となり、約 3.5 eV で再び増加率が緩やかになる(ほぼ信号が飽和した)スペクトルが確認された。また、光吸収端の裾と考えられる 3.1 eV～3.4 eV にかけての PA 強度から  $\sigma$  を算出したところ、双方ともほぼ同様の値であった。従って、PA 測定のみからは、各 TiO<sub>2</sub> とも、欠陥、結晶の乱れ(disorder)、励起子-フォノン相互作用等に関する大きな変化は確認されなかった。

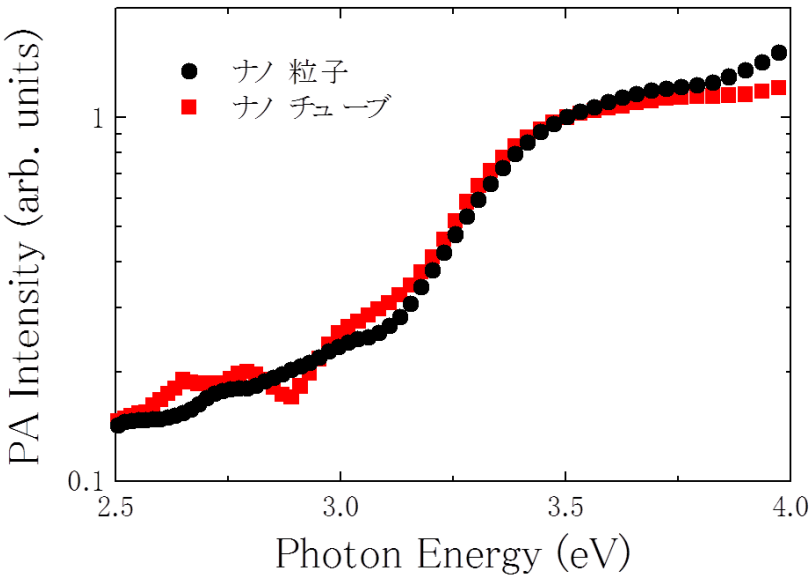


図 6.6 NT, NP-TiO<sub>2</sub> の PA スペクトル

表 6.5 NT, NP-TiO<sub>2</sub> の  $\sigma$

TiO <sub>2</sub> 電極の種類	指数関数的傾き $\sigma$
NT	0.095
NP	0.10

次に、PA 強度が試料の光吸収係数に比例するとの仮定の下、NT 及び NP-TiO<sub>2</sub> が直接遷移であるか間接遷移であるかを確認するため、上記(2-6)式に基づき計算された値(Phv)<sup>2</sup> (P: PA 強度)を入射光子エネルギーに関してプロットした。そのグラフを下図 6.7 に示す。

図 6.7 に示されるように、いずれの試料に関して、3.2 eV 近傍から直線的に立ち上がるグラフが得られた。これは、従来報告されている TiO<sub>2</sub> の E<sub>g</sub> の値とほぼ同じ値である。このことから、NT 及び NP-TiO<sub>2</sub> は、いずれも直接遷移型であることが確認された。

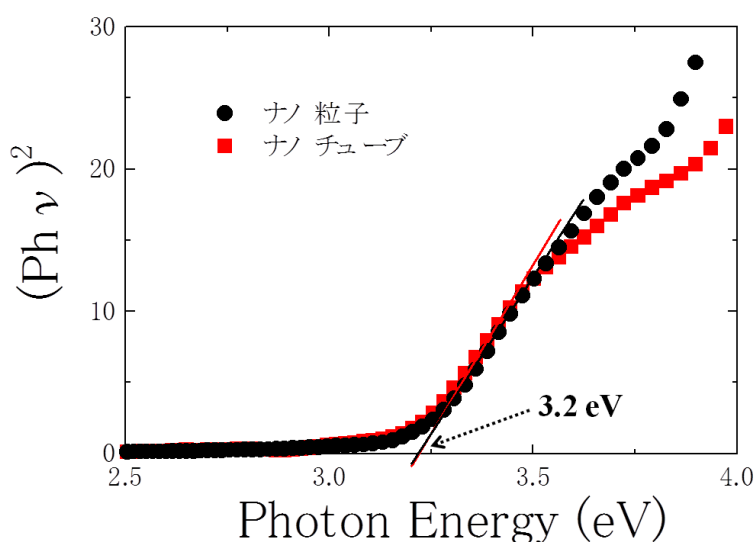


図 6.7 NT, NP-TiO<sub>2</sub> のタウツプロット

なお、PA スペクトルから測定試料の E<sub>g</sub> を見積もる場合、PA スペクトルの肩の位置により E<sub>g</sub> を判定することが行われる[2, 3]。本測定で、PA スペクトルの肩の位置と考えられるエネルギーは、得られた PA スペクトルから約 3.5 eV となる(図 6.6)。しかし、この値は、過去に報告されている TiO<sub>2</sub> の E<sub>g</sub> (3.2 eV) とは整合しない。また、図 6.7 から、本実験に係る TiO<sub>2</sub> は直接遷移型の光吸収特性を持つと推察されるが、過去の報告によれば、TiO<sub>2</sub> は間接遷移型であることが示されている[4, 5]。このように、本実験により得られた結果と、過去の研究報告とに食い違いが生じているが、仮にアナターゼ TiO<sub>2</sub> が、下図 6.8 に示したバンド構造と光吸収特性を持つ場合、上記の食い違いを説明できると考えられる。すなわち、図 6.8 に示すように、TiO<sub>2</sub> は、エネルギー差約 3.2 eV の間接遷移型の光吸収(a)と、エネルギー差約 3.5 eV の直接遷移型の光吸収(b)とが生じるバンド構造を持つと考えられる。すなわち、始め 3.2 eV 近傍のエネルギーが入射されると主に(a)の光吸収が起こるが、入射光エネルギーが 3.2 eV より高エネルギーとなると、徐々に(b)の成分が支配的となり、最終的に(b)の光吸収特性を示すようになると考えられる。そのため、図 6.7 に示すように直接遷移型でフィッティングすることが可能であったと考える。遡って図 6.6 に示す PA スペクトルを



参照すると、3.2 eV までは光吸収が緩やかに増加している。一般に、間接遷移型の光吸収係数は、直接遷移型に比べて小さいことから、この領域の光吸収特性は、図 6.8(a)に基づくものであると考えられる。それに対して、PA スペクトルは 3.2 eV を境にそれまでと比べて光吸収の急峻な増加を示すようになる。このことから、3.2 eV から高エネルギー側で図 6.8(b)に基づく光吸収成分が増え、3.5 eV 付近から直接遷移型の光吸収特性を示すものと考えられる。上記とは別の研究報告において、TiO<sub>2</sub> の光遷移でこれと類似の特性が示されることが示唆されている[4]。

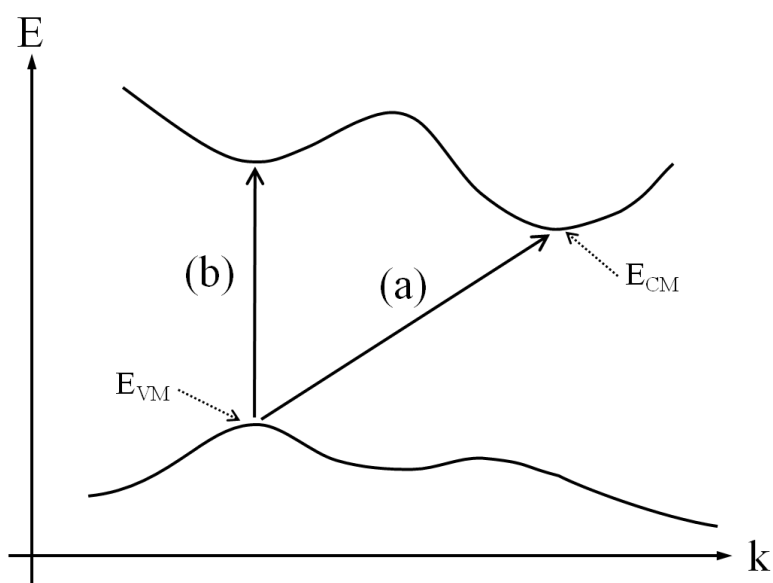


図 6.8 TiO<sub>2</sub> における光吸収特性を示す概念図

### 6-3-3 PL (スペクトル解析)

下図 6.9(a)は、300 K 下で測定した NT 及び NP-TiO<sub>2</sub> の PL スペクトルである。また、下図 6.9(b)は、77 K 下で測定した NT 及び NP-TiO<sub>2</sub> の PL スペクトルである。300 K での PL スペクトルでは、双方の TiO<sub>2</sub> ともバンド間発光に対応する約 3.2 eV の発光成分を除き、大きな発光成分は確認されなかった。これに対して、77 K での PL スペクトルでは、双方の TiO<sub>2</sub> とも、バンド間発光の他、これと同等もしくはこれより大きな発光成分が複数確認された。しかしながら、NT-TiO<sub>2</sub> では、約 3.0 eV に最も大きな発光成分があり、これより低エネルギー側の発光成分は、上記 3.0 eV に比べて小さいという傾向を示したが、NP-TiO<sub>2</sub> では、2.8 eV ~3.2 eV にかけての高エネルギー側の発光成分(以下、「浅い準位」と言う。)に対して、2.0 eV ~2.6 eV にかけての低エネルギー側の発光成分(以下、「深い準位」と言う。)が大きいという傾向を示した。第二章に記した(2-9)式より、PL 強度はキャリア密度に比例すると考えられることから、NP-TiO<sub>2</sub> におけるキャリアの深い準位へのトラップ確率が、NT-TiO<sub>2</sub> に比べて大きいことが推察される。表 6.6 に、双方の TiO<sub>2</sub> における、PL 強度比(2.3 eV/3.2 eV)を示す。表 6.6 に示されるように、NP-TiO<sub>2</sub> の PL 強度比が、NT-TiO<sub>2</sub> に比べて 2.6 倍大きい。

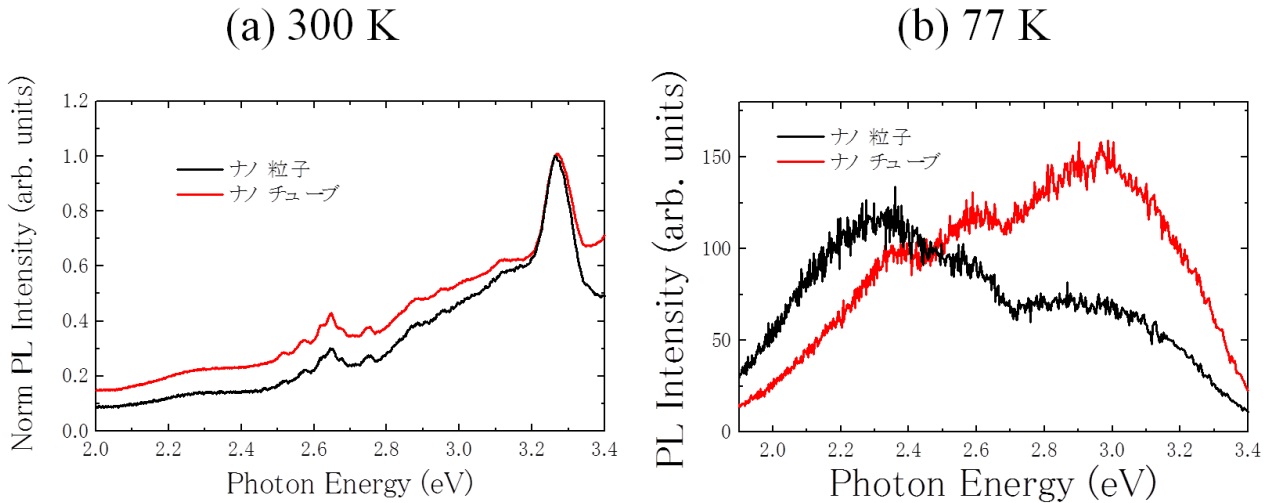


図 6.9 NT, NP-TiO<sub>2</sub> の 300 K 及び 77 K での PL スペクトル

表 6.6 NT, NP-TiO<sub>2</sub> の 2.3 eV と 3.2 eV との PL 強度比

TiO <sub>2</sub> 電極の種類	PL 強度比(2.3 eV/3.2 eV)
NT	1.0
NP	2.6

また、図 6.9(b)を参照すると、得られた PL スペクトルには、バンド間発光を含め少なくとも 4 つ以上の発光成分が含まれていると考えられる。そこで、ガウシアンフィッティングにより、双方の PL スペクトルに現れる発光成分の分離を行った。フィッティングの結果を図 6.10 及び表 6.7 に示す。

図 6.10(a)は、NP-TiO<sub>2</sub> の全体のスペクトル(黒線)とフィッティングにより分離された各発光成分(青の点線)を示す。同様に、図 6.10(b)は、NT-TiO<sub>2</sub> の全体のスペクトル(黒線)とフィッティングにより分離された各発光成分(青の点線)を示す。図 6.10 に示されるように、各 TiO<sub>2</sub> とも 4 成分に分離することができた。ただし、深い準位からの発光(Peak4)の、バンド間又は浅い準位からの発光(Peak1 又は Peak2)に対する相対強度(以下、単に「相対強度」という。)に関しては、上記のように、NP-TiO<sub>2</sub> が NT-TiO<sub>2</sub> に比べて大幅に高い。Peak1 から Peak3 については、NP-TiO<sub>2</sub> 及び NT-TiO<sub>2</sub> ともに中央値及び半値幅がほぼ同じ値であった。それに対して、深い準位からの発光を示す Peak4 の中央値において、NP-TiO<sub>2</sub> と NT-TiO<sub>2</sub> とで異なる値であった。具体的には、NP-TiO<sub>2</sub> の Peak4 の中央値が、NT-TiO<sub>2</sub> に比べて低く、NP-TiO<sub>2</sub> のキャリアがより深い準位にトラップされていることが示唆される。

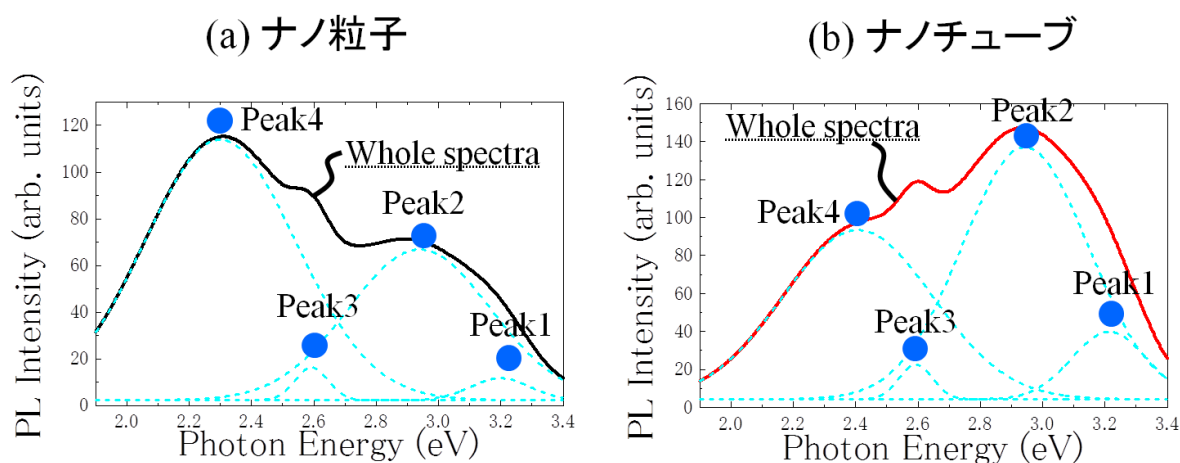


図 6.10 ガウシアンフィッティングにより得られた NT, NP-TiO<sub>2</sub> の PL 成分

表 6.7 NT, NP-TiO<sub>2</sub> の各 PL 成分の中央値, 半値幅, 強度

	NP-TiO <sub>2</sub>			NT-TiO <sub>2</sub>		
	Center energy (eV)	FWHM (eV)	PL Intensity	Center energy (eV)	FWHM (eV)	PL Intensity
Peak 1	3.20	0.19	9.4	3.21	0.24	36
Peak 2	2.94	0.46	64	2.94	0.41	133
Peak 3	2.59	0.11	14	2.59	0.11	18
Peak 4	2.30	0.49	112	2.41	0.48	89

このように、NP-TiO<sub>2</sub> 及び NT-TiO<sub>2</sub> において、Peak4 の深い準位に関する PL 測定が異なる理由として以下のことが考えられる。

NP-TiO<sub>2</sub> における Peak4 の高い相対強度から、深い準位を形成する欠陥密度が高いことが考えられる。ここで、NP-TiO<sub>2</sub> は、無数の TiO<sub>2</sub> 微粒子が凝集された構造を持つため、各微粒子間に形成される粒界が多く含まれると考えられる。結晶成長理論より、この粒界は転位として機能すると予想され、NP-TiO<sub>2</sub> においても、このような現象が生じていると考えられる。また、転位の近傍には、多くの点欠陥や不純物が引き寄せられて集まる傾向がある[6] ため、転位及びその近傍に位置する欠陥に多くのキャリアがトラップされ、強い発光が生じたものと考えられる。これらのことを考慮すると、NP-TiO<sub>2</sub> における Peak4 は、粒界若しくはこれが基になって生成された転位の影響を含む可能性が示唆される。更に、このような欠陥構造の違いは、トラップされるキャリアの電子状態及びエネルギー固有値にも影響を及ぼすと考えられる。転位の構造的な要因から、NP-TiO<sub>2</sub> における深いトラップキャリアが、よりエネルギー的に安定化した状態となり、NT-TiO<sub>2</sub> の Peak4 に比べ、エネルギーレベルが低下したと考えられる。

#### 6-3-4 PL (時間分解解析)

次に、NT 及び NP-TiO<sub>2</sub> の双方の試料に関して、PL 強度の時間変化(時間分解 PL)を測定した。測定は、室温(300 K)と液体窒素化(77 K)で行った。

下図 6.11 に 300 K での PL 強度の時間変化を示した。この中で図 6.11(a)は、発光エネルギーが 2.9 eV～3.1 eV の PL 成分の時間変化(図 6.10 に示す Peak2 に相当)を示す。また、図 6.11(b)は、発光エネルギーが 2.2 eV～2.4 eV の PL 成分の時間変化(図 6.10 に示す Peak4 に相当)を示す。

図 6.11 (a) 及び (b) に示されるように、発光エネルギーの異なる各 PL 成分において、NT と NP-TiO<sub>2</sub> との時間変化特性に大きな違いがないことが確認された。これは、TiO<sub>2</sub> の形態によらずキャリア緩和速度がほぼ同様であることを示唆する。

次に、この温度帯(300 K)での(a)の緩和過程(浅い準位)と、(b)の緩和過程(深い準位)とを比較する。下式(6-2)を用いた計算により寿命  $\tau$  を算出した((6-2)式の A 及び  $y_0$  はフィッティングパラメータである。)。結果を表 6.8 に示す。計算の結果、(b)の緩和における寿命  $\tau$  が、(a)の緩和における寿命  $\tau$  より短い。寿命  $\tau$  は、緩和速度(確率)の逆数であることから、(b)の深い準位に係る緩和が、(a)の浅い準位に係る緩和より速く緩和することが確認された。

$$y = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + y_0 \quad (6-2)$$

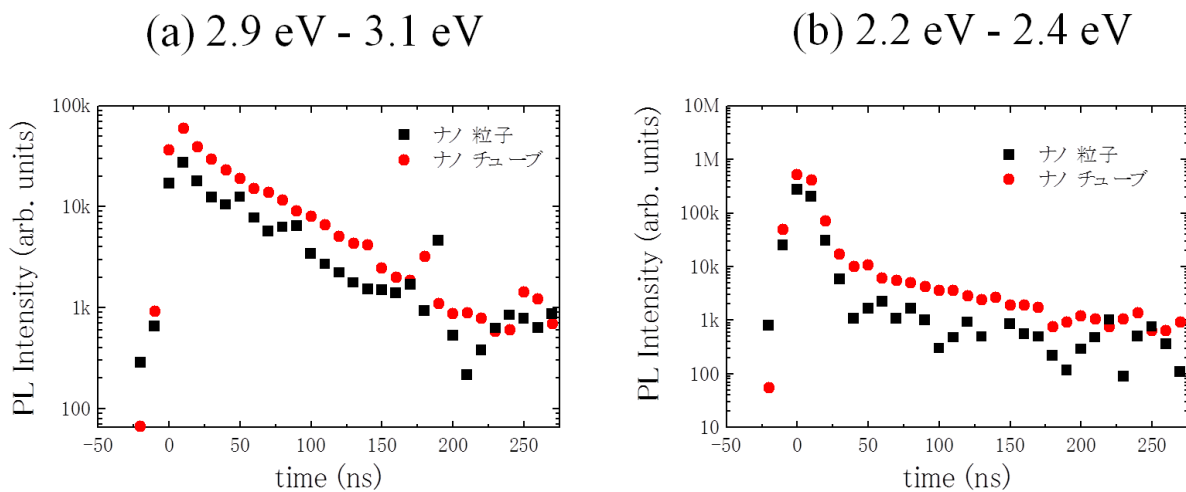


図 6.11 300 K での時間分解 PL 測定の結果

表 6.8 300 K での浅い準位及び深い準位に係る PL 成分の寿命

TiO <sub>2</sub> 電極の種類	浅い準位での寿命 $\tau$ (2.9eV-3.1eV)	深い準位での寿命 $\tau$ (2.2eV-2.4eV)
NT	40 ns	20 ns
NP	50 ns	10 ns

次に、下図 6.12 に 77 K での PL 強度の時間変化を示した。この中で図 6.12(a)は、発光エネルギーが 2.9 eV～3.1 eV の PL 成分の時間変化(図 6.10 に示す Peak2 に相当)を示す。また、図 6.12(b)は、発光エネルギーが 2.2 eV～2.4 eV の PL 成分の時間変化(図 6.10 に示す Peak4 に相当)を示す。

図 6.12 (a) 及び (b) に示されるように、300 K の場合と同様、発光エネルギーの異なる各 PL 成分において、NT と NP-TiO<sub>2</sub> との時間変化特性に大きな違いがないことが確認された。しかしながら、(a)の浅い準位に係る緩和過程は 10 ns のオーダーで減衰しているのに対し、(b)の深い準位に係る緩和過程は 10  $\mu$ s のオーダーで減衰しており、この温度帯(77 K)では、浅い準位と深い準位とでキャリア緩和の時間変化特性に大きな違いがあることが確認された。これは 300 K の場合との大きな相違点である(具体的な寿命  $\tau$  については表 6.9 を参照。 $\tau$  の算出には(6-2)式を用いた。 )。

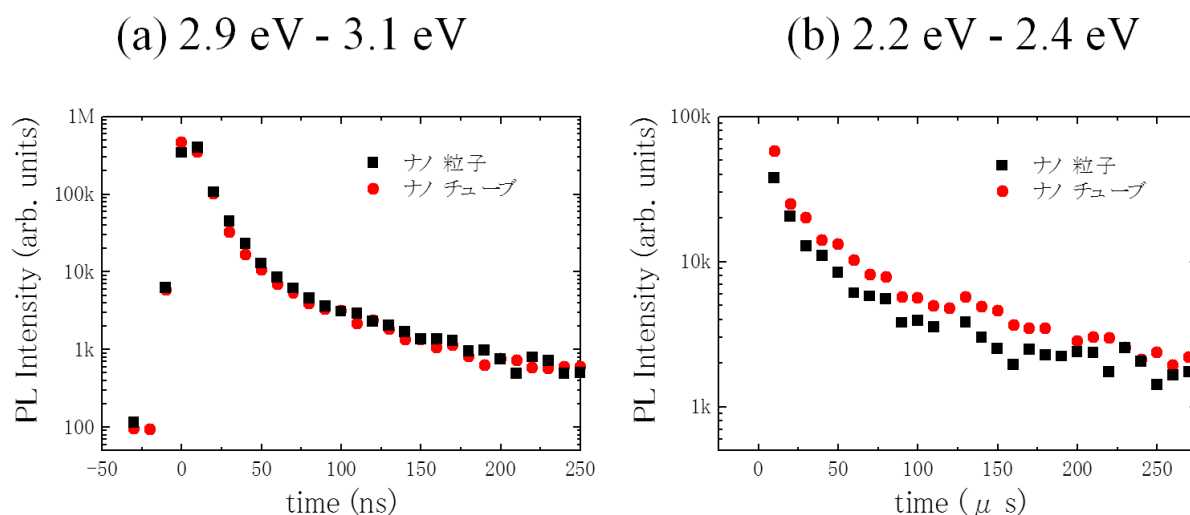


図 6.12 77 K での時間分解 PL 測定の結果

表 6.9 77 K での浅い準位及び深い準位に係る PL 成分の寿命

TiO <sub>2</sub> 電極の種類	浅い準位での寿命 $\tau$ (2.9eV-3.1eV)	深い準位での寿命 $\tau$ (2.2eV-2.4eV)
NT	20 ns	20 $\mu$ s
NP	20 ns	30 $\mu$ s

(a), (b)各過程での 300 K と 77 K とにおける寿命  $\tau$  を比較すると、(a)の浅い準位に係る緩和過程では、300 K の場合も 77 K の場合も寿命に大きな差はない(例えば、NT において、300 K では 40 ns であり、77 K では 20 ns である。)。これに対して、(b)の深い準位に係る緩和過程では、77 K での寿命は、300 K での寿命に比べて、約 3 桁長い値であった(例えば、NT において、300 K では 20 ns であり、77 K では 20  $\mu$ s である。)。ここで、第二章(2-8)式に示されるように、全寿命  $\tau$  の逆数は、輻射緩和寿命  $\tau_r$  の逆数と、無輻射緩和寿命  $\tau_{nr}$  の逆数との和である。試料の環境温度を変化させた場合、これらの寿命のうち主に無輻射緩和寿命  $\tau_{nr}$  が変化すると考えられる。具体的には、低温では熱擾乱が少ないため無輻射緩和寿命  $\tau_{nr}$  は長い。これに対して高温では熱擾乱が多いため無輻射緩和寿命  $\tau_{nr}$  は短い。(b)の緩和過程においても同様のことが生じていると考えられるため、77 K では、300 K に比べて無輻射緩和寿命  $\tau_{nr}$  が長くなり、その結果、全寿命  $\tau$  が大幅に増加したと推察される。このことから、(b)の深い準位にトラップされたキャリアは、格子振動(フォノン)と強く相互作用し、非常に速い速度で無輻射緩和することが示唆される。前記図 6.10 に示されたように、NT-TiO<sub>2</sub> における深い準位へのトラップ確率は、NP-TiO<sub>2</sub> に比べて少ないことから、NT-TiO<sub>2</sub> を含む QDSSC において、TiO<sub>2</sub> に注入された電子の多くが、再結合により消滅せず外部回路に抽出されていることが示唆される。すなわち、NT-TiO<sub>2</sub> では、熱擾乱によって非常に速く緩和する深い準位へのトラップ確率が NP-TiO<sub>2</sub> に比べて低く、OCVD での長い電子寿命に繋がったと考えられる。その結果、NT-QDSSC において、高い  $V_{oc}$  が得られたものと考えられる。

このように、太陽電池の使用環境である室温下において、深い準位へのトラップ確率が大きい程、TiO<sub>2</sub> に注入されたキャリアの多くが再結合により消滅し、その結果、太陽電池の性能に悪影響を及ぼすことが示唆された。従って、太陽電池の性能向上に、この深い準位の制御が極めて重要であると考えられる。

【参考文献】

- [1] 色素増感太陽電池, 荒川 裕則, 2007, 株式会社シーエムシー出版
- [2] Q. Shen et al, Appl. Phys. Lett. 97, 123107 (2010).
- [3] J.J. Prías-Barragán et al, J. Cryst. Growth 286, 279 (2006).
- [4] M. Emori et al, Phys. Rev. B 85, 035129 (2012).
- [5] Y. Yamada, Appl. Phys. Lett. 101, 133907 (2012).
- [6] 物性論 黒沢 達美 2008 株式会社裳華房



## 第七章 研究総括

本研究では、増感型太陽電池の光電極に用いられるナノ構造  $\text{TiO}_2$  において、一次元構造を持つナノチューブ(NT)  $\text{TiO}_2$  に着目し研究を行った。具体的には、(1) NT- $\text{TiO}_2$  の作製と光吸収・発光特性に関する基礎物性、並びに光電変換特性に与える影響、(2) 増感太陽電池で広く用いられているナノ粒子(NP) $\text{TiO}_2$  と NT- $\text{TiO}_2$  との比較における、上記光物性及び光電変換特性の違いを検討し考察した。これらの特性を評価するため、本研究では、光音響分光(PA)測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、過渡開放電圧(OCVD)測定、光電流-電圧(J-V)測定等を行った。

(1) まず、液相吸着法(LPD)を用い、欠陥の少ない高品質な NT- $\text{TiO}_2$  の作製条件を確立するため、下記の条件を変化させて NT- $\text{TiO}_2$  の作製を行った。

- ・ テンプレート基板が浸漬される  $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度
- ・ 上記成長溶液に含まれる  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度
- ・ 成長溶液へのテンプレート基板の浸漬時間

また、作製した NT- $\text{TiO}_2$  に CdSe 量子ドット(QD)を吸着させ、この光電極を含む量子ドット増感太陽電池(QDSSC)についての光電変換特性を評価した。

上記の作製条件の中で、NT- $\text{TiO}_2$  の欠陥特性に大きな変化が現れたものは、 $\text{TiO}_2$  成長溶液の温度を変化させた場合であった。比較的低温の溶液で作製した NT- $\text{TiO}_2$  では、高温で作製したものより、結晶性が良く、バンドギャップ内の欠陥準位からの発光も弱いことが確認された。すなわち、溶液の温度変化が、NT- $\text{TiO}_2$  の結晶成長機構に大きく影響し、温度の増加により欠陥密度が増えることが示唆された。

また、光電変換特性において、低温の溶液で作製した NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDSSC で、短絡電流  $J_{sc}$ 、開放電圧  $V_{oc}$ 、変換効率のいずれのパラメータも、高温の溶液で作製した NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDSSC を上回る結果が得られた。特に、 $V_{oc}$  の時間減衰に関して、溶液の温度が増加する程、緩和が速くなり、NT- $\text{TiO}_2$  に含まれる欠陥によって光電変換特性が大きく変化することが示された。

なお、溶液の温度以外の作製条件については、NT- $\text{TiO}_2$  の欠陥特性及び光電変換特性に、温度変化の場合のような大きな変化は確認されなかった。

(2) 上記検討した作製条件のうち最適な条件で作製された NT- $\text{TiO}_2$  を含む QDSSC (NT-QDSSC)と、NP- $\text{TiO}_2$  を含む QDSSC (NP-QDSSC)の光電変換効率の比較を行ったところ、

NT-QDSSC では、 $J_{sc}$  が低いにも関わらず、高い  $V_{oc}$  が得られた。また、NT-QDSSC において、 $V_{oc}$  の時間減衰が、NP-QDSSC に比べて非常に緩やかであり、 $TiO_2$  電極での電子寿命も大幅に長いことが確認された。すなわち、NT- $TiO_2$  は、QD から注入された励起電子の再結合確率が低い構造であることが示唆された。これが、NT-QDSSC の高い  $V_{oc}$  の一要因であると考えられる。

次に、NT- $TiO_2$  において再結合確率が低い要因を検証するため、CdSe-QD が吸着されていない  $TiO_2$  電極について、PL 特性の比較を行った。液体窒素下での PL 測定の結果、欠陥に起因すると推察される深い準位からの大きな発光成分が、 $TiO_2$  の形態に関らず確認された。しかし、両  $TiO_2$  に関して、深い準位に係る PL 強度を比較すると、NP- $TiO_2$  が NT- $TiO_2$  に比べて強く、相対的に多くのキャリアが、この準位にトラップされることが示唆された。室温においては、深い準位にトラップされたキャリアは、非常に速い緩和速度で無輻射再結合すると考えられることから、NP- $TiO_2$  では、QD から注入された電子が、NT- $TiO_2$  に比べて速く消滅する傾向にあり、NP-QDSSC において、 $V_{oc}$  が非常に速く減衰したと推察される。これに対して、NT- $TiO_2$  では、注入電子が伝導帯に比較的長く留まることができ、多くのキャリアを外部回路に抽出できる可能性が示された。

NT-QDSSC に関して今後、更なる光電変換効率向上を図るため、NT- $TiO_2$  上の QD 増感剤の吸着量の増加、欠陥の少ない QD を成長させるための条件等の検討を行う必要があると考える。

## 第八章 謝辞

学部 4 年生からの 3 年間、ご指導下さいました沈先生、豊田先生、沈研究室の皆さん、及び電気通信大学の多くの方々に感謝申し上げます。

沈先生には、お忙しい中、実験結果のディスカッション、学会発表及び論文作成に関する相談等について、多くの時間を割いて下さいましたこと感謝申し上げます。また研究の内容に関することはもちろん、研究活動を行う上での取り組み方や姿勢など、大変多くのことをご指導下さいました。楽しく充実した研究生生活を送ることができたのも、先生のお陰だと思っています。重ねて御礼を申し上げます。

豊田先生には、物性物理学に関する学術的知識を始め、古典から量子を含めた物理学全般の歴史的背景、地理的情景等ご教示下さり、ありがとうございました。大変興味深く印象に残るお話で、授業や実験のみを行っていたのでは得られない知識を体得できたと感じています。先生のように、篤く真摯に研究に向き合い、素晴らしい成果を出せるよう努めて参ります。

副指導教員の奥野先生には、研究へ多くのご助言を下さいましたこと、感謝申し上げます。特に、先生からのご指導、ディスカッションを通じて、PL 測定や発光現象に関し知識を深めることができました。ありがとうございました。

博士研究員の Jin さん、博士課程の張さん、短い間でしたが、お世話になりました。ありがとうございます。お休みなく実験をされ、精力的に活動されているお二人のように、バイタリティー溢れる研究者になれるよう心掛けたいと思います。

同級生の久家くん、3 年間お世話になりました。物理・化学現象に関する鋭い洞察と、現代テクノロジーへの幅広い知識に大変驚嘆すると共に多くの刺激を受けました。サイエンスへの造詣の深い久家くんと同学年で研究できたことで、自分自身の成長を加速することができたと感じています。ありがとうございました。就職後のご活躍を期待しています。

M1 の山崎くん、小野くん、佐藤くん、2 年間ありがとうございました。特に、この 1 年間、上級生と下級生に挟まれた中で苦労も多かったと思いますが、本当にお疲れ様でした。来年度 M2 に進級し、また将来の進路を決める時期で大変なことが多いと思いますが、より良い学生生活を送れるよう祈っています。学会等でお会いする機会がありましたら、よろしく願います。

B4 の出石くん、梶くん、高橋くん、廣中くん、お陰さまで、今年度の研究生生活をととても楽しいものとすることができました。ありがとうございます。1 年間という短い間でしたが、大変濃密な時間を共有することができました。来年も研究室のメンバーと協力して、今年度以上に良い研究室にしてください。

修了・卒業されました伊藤さん、Witoon さん、太田さん、田井さん、野口さん、前田さん、宮本さん、大島さん、長田さん、桑野さん、盛さん、金くんには、「年上の後輩」に対しても、大変優しく且つご丁寧にご指導下さいましたこと感謝申し上げます。実験装置や

解析ソフトの使用方法、グラフの作成等の基本から、研究で苦難に直面したときの対処の仕方など、多くのことをご教示下さいました。深く御礼申し上げます。

また、共同研究先である九州工業大学早瀬研究室、宮崎大学吉野研究室、中央大学片山研究室の皆様へ、御礼を申し上げます。

最後に、大学・大学院生活を温かく見守って下さり、また応援して下さいました両親・家族に感謝致します。

完

## 研究業績

2015 年 1 月 5 日現在

### 学会発表（国内）

#### 「ZnS 表面修飾による CdSe 量子ドット増感太陽電池の光電流特性」

秋元 正哉 (電気通信大学 先進理工学専攻)、田井 大樹 (電気通信大学 先進理工学専攻)、沈 青 (電気通信大学 先進理工学専攻)、豊田 太郎(電気通信大学 先進理工学専攻)  
第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29p-PA3-14 (Poster)

会場：神奈川工科大学

発表日：2013 年 3 月 28 日

#### 「セレン化カドミウムを吸着した酸化チタンナノチューブ電極の光音響分光」

秋元 正哉 (電気通信大学 先進理工学専攻)、沈 青 (電気通信大学 先進理工学専攻)、早瀬 修二 (九州工業大学大学院 生命体工学研究科)、豊田 太郎(電気通信大学 先進理工学専攻)

第 34 回 応用物理学会共催 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム 3P1-2 (Poster)

会場：同志社大学

発表日：2013 年 11 月 22 日

#### 「液相吸着法を用いて作製したナノチューブ TiO<sub>2</sub> 電極を含む CdSe 量子ドット増感太陽電池の光電変換特性」

秋元 正哉 (電気通信大学 先進理工学専攻)、長田 直也 (中央大学 応用化学)、早瀬 修二 (九州工業大学大学院 生命体工学研究科)、尾込 祐平 (九州工業大学大学院 生命体工学研究科)、吉野 賢二 (宮崎大学 電子物理工学)、豊田 太郎(電気通信大学 先進理工学専攻)、沈 青 (電気通信大学 先進理工学専攻)

第 61 回応用物理学会春季学術講演会 18a-E8-2 (Oral)

会場：青山学院大学

発表日：2014 年 3 月 18 日

#### 「ナノ粒子構造 TiO<sub>2</sub> 及びナノチューブ構造 TiO<sub>2</sub> のフォトルミネッセンスと光電変換特性」

秋元 正哉 (電気通信大学 先進理工学専攻)、豊田 太郎(電気通信大学 先進理工学専攻)、奥野 剛史(電気通信大学 先進理工学専攻)、早瀬 修二 (九州工業大

学大学院 生命体工学研究科)、尾込 祐平 (九州工業大学大学院 生命体工学研究科)、  
吉野 賢二 (宮崎大学 電子物理工学)、沈 青 (電気通信大学 先進理工学専攻)

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 18a-A10-9 (Oral)

会場：北海道大学

発表日：2014 年 9 月 18 日

## 学会発表（国際）

「Photoluminescence and photovoltaic properties of nanoparticle and nanotube TiO<sub>2</sub>」 秋元

正哉 (電気通信大学 先進理工学専攻)、豊田 太郎(電気通信大学 先進理工学専攻)、奥野 剛史(電気通信大学 先進理工学専攻)、早瀬 修二 (九州工業大学大学院 生命体工学研究科)、尾込 祐平(九州工業大学大学院 生命体工学研究科)、吉野 賢二 (宮崎大学 電子物理工学)、沈 青 (電気通信大学 先進理工学専攻)

The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7) 4PN-20 (Poster)

会場：島根県立産業交流会館

発表日：2014 年 11 月 4 日

「Photoluminescence Characterization of Defect States of TiO<sub>2</sub> Films with Different Morphologies」 秋元 正哉 (電気通信大学 先進理工学専攻)、豊田 太郎(電気通信大学 先進理工学専攻)、奥野 剛史(電気通信大学 先進理工学専攻)、早瀬 修二 (九州工業大学大学院 生命体工学研究科)、沈 青 (電気通信大学 先進理工学専攻)

第 1 回 E-MRS/MRS-J ジョイントシンポジウム XA-O10-016 (Oral)

会場：横浜市開港記念会館

発表日：2014 年 12 月 10 日

## 学術論文

“Photoacoustic Spectroscopy of TiO<sub>2</sub> Nanotube Electrode Adsorbed with CdSe Quantum Dots together with Photovoltaic Properties”

Masaya Akimoto<sup>1</sup>, Qing Shen<sup>1,2</sup>, Shuji Hayase<sup>2,3</sup>, and Taro Toyoda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>The University of Electro-Communications, <sup>2</sup>JST CREST, and <sup>3</sup>Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology

*Japan Journal of Applied Physics* **53**, 07KB08 (2014)

“Effect of defects in nanotube TiO<sub>2</sub> thin film on photovoltaic properties of quantum dot-sensitized solar cells”

Masaya Akimoto<sup>1</sup>, Taro Toyoda<sup>1,3</sup>, Tsuyoshi Okuno<sup>1</sup>, Shuji Hayase<sup>2,3</sup>, and Qing Shen<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>The University of Electro-Communications, <sup>2</sup>Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology and <sup>3</sup>JST CREST

*Thin Solid Films* (投稿中)

“Electronic Structures of Two Types of TiO<sub>2</sub> Electrodes: Inverse Opal and Nanoparticulate Cases”

Taro Toyoda<sup>1,4</sup>, Witoon Yindeesuk<sup>1</sup>, Tsuyoshi Okuno<sup>1</sup>, Masaya Akimoto<sup>1</sup>, Keita Kamiyama<sup>2</sup>, Shuji Hayase<sup>3,4</sup>, and Qing Shen<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>The University of Electro-Communications, <sup>2</sup>Bunkoukeiki Co., Ltd, <sup>3</sup>Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology and <sup>4</sup>JST CREST

*The Journal of Physical Chemistry C* (投稿中)

以上